

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIENCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS.

**FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS
REFORÇADOS COM FIBRAS DE PANOX E
POLPA DE ARAMIDA UTILIZADOS EM
MATERIAIS DE FRICÇÃO**

ZAIDA JOVA AGUILA
ORIENTADOR: PROF. DR. EDISON BITTENCOURT.

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Junho/1999



UNIDADE	73C
N.º CHAMADA:	1/10/00
V.	Ex.
TOMBO BC	39925
PROC.	278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	2811,00
DATA	17/04/00
N.º CPD	

CM-00137847-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA – BAE – UNICAMP

J829f

Jova Aguila, Zaida

Formulação de compósitos reforçados com fibras de panox e polpa de aramida utilizados em materiais de fricção. / Zaida Jova Aguila. - - Campinas, SP:[s.n.], 1999.

Orientador: Edison Bittencourt.

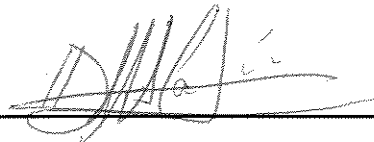
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fibras. 2. Compósitos poliméricos. 3. Materiais abrasivos. I. Bittencourt, Edson. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA E APROVADA EM 09 DE
AGOSTO DE 1999 PELA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELOS
PROFESSORES DOUTORES**



Prof. Dr. Edison Bittencourt – FEQ/UNICAMP (Orientador)

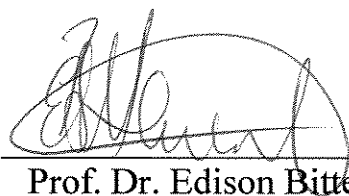


Dr. Antonio Pascoal del'Arco Jr. - CTA



Prof. Dr. Fausto Rodrigues Filho – FEM/UNICAMP

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Zaida Jova Aguila e aprovada pela Comissão Julgadora em 09/08/1999.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Edison Bittencourt.

Aos meus filhos

SANDRA E DANIEL

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação neste trabalho.

Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ/UNICAMP, por ter me aceito no programa de pós graduação.

Ao Prof. Dr. Fausto Rodrigues Filho (FEM/UNICAMP) pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

À Companhia Brasileira de Equipamentos (COBREQ) pelo apoio técnico, tornando possível a realização deste trabalho, e principalmente ao Departamento de Desenvolvimento de Produtos, representado pelos Srs Jaqueto e David.

Aos Drs. José Luís Gomes da Silva e Antônio Paschoal del Arco, ambos do Centro Técnico Aeroespacial, pelo incentivo, apoio, colaboração e profícuas discussões no transcorrer deste trabalho.

A meus pais, irmão e avó pelo carinho e atenção que dispensaram a mim durante toda a minha vida.

À Vicente pelo apoio, ajuda e companhia durante todo este período.

Ao amigo Antonio Batista pela atenção e amizade.

Aos Amigos do departamento especialmente, Angela, Luiz Henrique, Rodolfo, Rosângela, Ruth e Rodrigo, pela companhia e amizade que me brindaram.

Ao Professor Sinezio pela ajuda e colaboração em todo momento que precise.

Ao Eng. Sérgio Nascimento pela colaboração e ajuda neste trabalho.

Ao técnico Disney que participou e ajudou em cada etapa deste trabalho.

À Maria Teresa (DTP), Osvaldo e Rita, da FEM, pela ajuda oferecida em todos os momentos.

À minhas amigas Rosa Lúcia e Iza da Cunha pelo carinho dedicado a mim e a meu filho tornando mais amena a vida longe da minha família.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Zaida Jova Aguilã

ÍNDICE DE ASSUNTOS

ABSTRACT.....	I
RESUMO.....	II
CAPITULO I.....	1
Introdução.....	1
Objetivos.....	4
CAPITULO II. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Compósitos.....	5
2.1.1 Classificação dos Compósitos.....	6
2.1.2 Constituição Básica dos Compósitos.....	18
2.1.3 Propriedades dos Compósitos.....	10
2.1.4 Importância dos Compósitos.....	12
2.2 Materiais Utilizados como Reforço.....	13
2.2.1 Fibras.....	13
2.2.2 Fibras Naturais.....	15
2.2.3 Fibras Sintéticas.....	16
2.2.4 Fibra de Aramida.....	17
2.2.5 Fibra de Carbono.....	23
2.2.6 Outras Fibras Sintéticas.....	30
2.3 Matrizes.....	31
2.3.1 Resinas Fenólicas	34
2.4 Fabricação de Compósitos com Matrizes de Resinas Termofixas .	36
2.4.1 Mistura e Dispersão.....	37
2.4.2 Superfície e Interface	38
2.4.3 Processo de Fabricação de Pré- Compósitos.....	39
2.4.4 Outros Materiais que se incluem na Formulação do Compósitos.....	41
2.5 Moldagem de Compósitos.....	41
2.6 Cura.....	45
2.7 Moldes.....	46
2.8 Aplicação de Compósitos em Materiais de Fricção.....	48
2.8.1 Desgaste do elemento de Fricção.....	52
CAPITULO III. Materiais e Métodos	57
3 Materiais	57
3.1 Características dos Materiais Usados.....	57
3.1.1 Fibras de PANOX.....	58
3.1.2 Polpa de Aramida (Twarom).....	58
3.1.3 Resina Fenólica.....	59
3.1.4 Aditivos	60
3.2 Métodos.....	62
3.3 Caracterização dos Materiais.....	63
3.3.1 Caracterização da Fibra de PAN Oxidado e Polpa de Aramida	63
3.3.2 Caracterização da Resina Fenólica.....	65
3.4 Formulação do Compósito.....	66
3.4.1 Etapa A. Mistura e Dispersão.....	68
3.4.2 Etapa B. Confecção dos Pré - Moldes.....	69

3.4.3 Etapa C. Reformulação dos Compósitos	71
3.4.4 Etapa D. Prensagem dos Compósito (Cura).....	73
3.4.5 Etapa E. Pós - Cura dos Compósitos.....	74
3.5 Avaliação das Propriedades dos Compósitos.....	74
3.5.1 Fundamentos dos Métodos	75
3.6 Procedimento do Ensaio.....	79
Capítulo IV. Resultados e Discussões.....	81
4.1 Resultado dos Ensaios Realizados as Matérias Primas	81
4.1.1 Teor de Umidade.....	81
4.1.2 Resultado dos Ensaios de Termogravimetria	82
4.1.3 Resultados dos Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura ...	84
4.1.4 Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura.....	85
4.1.5 Resultado do Ensaio de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e HART.....	88
4.2 Avaliação das Propriedades dos Compósitos	90
4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	90
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	92
4.2.3 Teor de Umidade.....	93
4.2.4 Dureza (Gogan).....	93
4.2.5 Resistência ao Cisalhamento.....	94
4.2.6 Densidade.....	95
4.2.7 Efeito da Densidade na Confeção das Pastilhas.....	95
4.3 Características de Fricção e Desgaste. Ensaio de Krauss.....	97
4.3.1 Efeito dos Aditivos	99
Capítulo V. Conclusões	109
Capítulo VI. Sugestões para Trabalhos Futuros	113
Capítulo VII. Bibliografia	115

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Classificação dos Materiais dos Compósitos de acordo com Módulo das Fibras	6
2.2	Exemplo de Compósitos.....	8
2.3	Estrutura Molecular do Nylon e Aramida.....	17
2.4	Obtenção da Aramida	19
2.5	Representação da Molecular de Aramida.....	19
2.6	Estrutura Interior da Fibra de Aramida	20
2.7	Estrutura do Cristal de Grafite	23
2.8	Representação Tridimensional da Fibra de Carbono.....	24
2.9	Obtenção de Fibra de Carbono Proveniente de PANOX.....	28
2.10	Consumo Anual de Fibra de Carbono Proveniente de PAN.....	29
4.1	Análise de TGA da Fibra de PANOX.....	82
4.2	Análise de TGA da Polpa de Aramida.....	83
4.3	Análise de TGA da Resina Fenólica.....	84
4.4	Análise de DSC da Resina Fenólica.....	85
4.5	Micrografia Longitudinal da Fibra de PANOX.....	85
4.6	Micrografia Transversal da Fibra de PANOX.....	86
4.7	Micrografia Longitudinal da Fibra de Aramida	86
4.8	Micrografia de um corte da Fibra de Aramida.....	87
4.9	Micrografia da Polpa de Aramida.....	87
4.10	Espectro de FTIR-HATR de PANOX.....	88
4.11	Espectro de FTIR-HATR de Aramida.....	89
4.12	Análises DSC do Compósito após Ter sido Prensado.....	91
4.13	Análises de DSC do Compósito Curado por três horas.....	91
4.14	Micrografia do Compósito reforçado com 8% de Polpa de PANOX.....	92
4.15	Micrografia do Compósito reforçado com 10% de Polpa de Aramida....	93
4.16	Comportamento da Densidade com o Teor de Fibras	95
4.17	Representação de um ciclo de Frenagem do Ensaio Krauss.....	98
4.18	Ensaio Krauss da Pastilha XI.....	98
4.19	Comportamento do Coeficiente de Atrito em Compósitos Aditivados Reforçados com PANox e Polpa de Aramida.....	103
4.20	Influência do Teor de Fibra no Coeficiente de Atrito	105
4.21	Comportamento do Coeficiente de Atrito em compostos Ativados reforçados com polpa de Aramida.....	106

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Aplicação dos Materiais Compósitos.....	13
2.2	Propriedades da Fibra de Aramida (Kevlar).....	21
2.3	Materiais Precursores da Fibra de Carbono	25
2.4	Característica da Fibra de Carbono e usos respectivos	30
2.5	Comportamento de algumas matrizes com relação à Temperatura	33
2.6	Tipos de Formulações usadas na Confeção de Freios	50
3.1	Especificações Técnicas da Polpa de Aramida	58
3.2	Características Técnicas da Polpa de Aramida	59
3.3	Características Técnicas da Resina Fenólica	59
3.4	Características Técnicas da Alumina Calcinada	60
3.5	Características Técnicas do Grafite	61
3.6	Características Técnicas da Barita.....	61
3.7	Formulações Reforçadas com Fibras de PANOX.....	68
3.8	Formulações Reforçadas com Fibra de PANOX.....	72
3.9	Calculo do peso da Pastilha.....	72
4.1	Resultado do Ensaio de Resistência ao Cisalhamento e dureza dos Compósitos.....	94
4.2	Influência dos Aditivos nas Propriedades dos Compósitos.....	101
4.3	Influência do Porcento de Fibra nas Propriedades do Compósito	103
4.4	Influência dos Aditivos nas Propriedades dos Compósitos reforçados com Polpa de Aramida.....	105

ABSTRACT

In the present work different formulations of composites utilizing oxidized PAN fibers (PANOX) and fibrillated aramid fibers were utilized as reinforcing material with phenolic resins to produce brake lining, with the objective to experiment alternative formulations to substitute the asbestos fibers which were utilized in industry. Some formulation contain only the aramid fiber which is relatively expensive.

Brake lining which properties similar to ones produced commercially were obtained with combinations of different proportions of PANOX and fibrillated aramid.

In order to plan this study we conducted a investigation on the technical and economic characteristics of material utilized in this sector in Brazil.

Mechanical characteristics of the brake products determined were friction coefficients by the Krauss method, hardness, impact resistance and durability.

The products obtained had high mechanical strength, adequate friction properties, which classifies them as products with potential market utilization.

The combination of the two fibers proved to be quite effective. We were unable to obtain good products without the aramid fiber, with properties similar to the ones with good market position.

The brake material were prepared with the help of a well know producer which supplies the automotive industry.

RESUMO

No presente trabalho foram avaliadas as principais propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras de PANOX e polpa de aramida com finalidade de aplicação em guarnições de freios automotivos, como alternativa de novos materiais de alto desempenho na produção de materiais de atrito. Diferentes concentrações de grafite e alumina como aditivos e barita como carga mineral, foram utilizados. Os corpos de prova foram produzidos segundo métodos e processos industriais atuais. Adotou-se o modelo geométrico da pastilha de freio N 209 utilizada em veículos VW Gol 1.6, por se tratar do veículo popular de maior aceitação no mercado Brasileiro. Foram verificadas as principais propriedades mecânicas estáticas tais como dureza e resistência ao cisalhamento, assim como o desempenho dinâmico em serviço do material, para avaliação do coeficiente de atrito e desgaste, pelo método dos ensaios Krauss, com finalidade de obter um compósito com características próximas ao produzido comercialmente. Os resultados obtidos são comparados com os produtos atuais comercializados..

NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS
DSC	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA
FTIR-HATR	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO E REFLECTÂNCIA HORIZONTAL TOTAL ATENUADA
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
PAN	POLIACRILONITRILA
PANOX	POLIACRILONITRILA ESTABILIZADA OXIDATIVAMENTE
T_c	TEMPERATURA DE CURA
T_g	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA
TGA	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRIA
c	COMPÓSITOS
m	MATRIZ
f	FIBRAS
V_c	FRAÇÃO VOLUMETRICA DO COMPÓSITO
V_m	FRAÇÃO VOLUMETRICA DA MATRIZ
V_f	FRAÇÃO VOLUMETRICA DA FIBRA
ρ	DENSIDADE

CAPITULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO.

É conhecido como compósito, a mistura e a combinação de dois ou mais materiais insolúvel, entre si, que possuem propriedades superiores em relação aos constituintes individuais.

Os compósitos podem ser cerâmicos, metálicos e poliméricos. Atualmente os de tipo fibra/matriz estão sendo muito utilizados nas áreas ligadas às aplicações estruturais .

A fibra de asbesto durante muito tempo foi amplamente utilizada como reforço em formulações de compósitos para materiais de atrito, porem na atualidade está proibida o uso para esta finalidade, devido ao efeito cancerígeno que provoca nos seres humanos.

Diversos recursos têm sido utilizados com relativo sucesso, porém ainda não se conseguiu um material que substitua o asbesto adequadamente. Tendo em consideração a grande utilização dos reforços de fibra em processos industriais de outros produtos, dirigimos nossa pesquisa na avaliação da fibra de poliacrilonitrila estabilizada oxidativamente e polpa de aramida para este fim.

Devido a este fato e levando-se em consideração a grande utilização dos reforços tipo fibra em aplicações estruturais dentro da industria de materiais

de fricção, obtivemos diferentes formulações com fibra de poliacrilonitrila estabilizada termicamente, (PANOX), polpa de aramida, resina fenólicas, carga mineral e diferentes percentuais de aditivos, com a finalidade de obter um compósito com características e propriedades semelhantes ao produzido comercialmente.

Dentro dos diferentes materiais precursores da fibra de carbono encontramos a PANOX a qual é obtida principalmente a partir da copolimerização da acrilonitrila. Segue-se o processo, de fiação a seco ou a úmido, posteriormente a fibra é estabilizada oxidativamente a temperatura entre 200-300°C.

As propriedades da fibra de PANOX, lhe garantem excelente desempenho térmico sem necessidade da etapa de carbonização que eleva o custo final do processo pelo que seu uso nesta etapa é economicamente viável comparados com materiais tradicionais

A polpa de aramida é obtida a partir da fibra de aramida cuja designação química é poliparafenilene tereftalamida. Obtida a partir de parafenilene diamida e cloreto de tereftalol os quais são polimerizados em solventes orgânicos, produzindo um polímero que é solúvel somente com solventes altamente agressivos. O produto na forma de polpa é composto de curtas fibras fibriladas. Apresenta excelentes propriedades como: maior volume, aglutinação e baixa densidade.

As resinas fenólicas tem grande disponibilidade no mercado em uma gama variada de formas, que apresentam baixo custo, resistência a produtos

químicos, resistência a deformação, a altas temperaturas, bom acabamento, além de constituir um excelente aglutinante na fabricação de compósitos, protegendo a superfície das fibras individuais e evitando a alteração das propriedades no contato fibra - fibra. Aproximadamente, 75% do consumo destas resinas está na fabricação de materiais moldados e isolamento térmica.

No presente trabalho realizaram-se diferentes formulações com fibra de PANOX, polpa de aramida, resina fenólica, carga mineral e diferentes percentuais de aditivos, com a finalidade de obter um compósito com características próximas ao produzido comercialmente, para serem usados em guarnições de freios automotivos. Foram verificadas suas principais propriedades mecânicas estáticas e o desempenho dinâmico em serviço; avaliado em laboratório através de ensaios tipo Krauss, conforme estabelecido pela norma ABNT NBR 6143.

OBJETIVOS.

- Formular e produzir compósitos, utilizando como material de reforço fibras de PANOX e polpa de aramida, na confecção de guarnições de freios automotivos.
- Criar novas alternativas para Indústria de materiais de atrito e fricção, buscando compósitos de alto desempenho.
- Avaliar o comportamento dos compósitos obtidos sob esforços de fricção.

CAPITULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - COMPÓSITO:

Há séculos o homem descobriu que a combinação de vários materiais propiciava a obtenção de produtos com propriedades superiores às de cada um dos constituintes separados. Embora todas as combinações de diferentes materiais sejam denominadas freqüentemente de compósitos, cientificamente responde a este nome o material constituído por dois ou mais materiais insolúveis entre si e com propriedades físicas e mecânicas superiores a cada um dos constituintes individuais, MATTHEWES & RAWLINGS, (1996).

STRON, (1989) considera a combinação de um material de reforço, tais como partículas ou fibras, em uma matriz ou material ligante que constitui o corpo ou fase contínua, que dá forma ao compósito, garantindo a interação entre os constituintes e protegendo de efeitos ambientais.

Na atualidade segundo GIBSON,(1994), os materiais podem ser classificados em 4 categorias básicas: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos.

2.1.1 Classificação dos Compósitos

Os compósitos podem ser classificados de acordo com o tipo de reforço e matriz do qual está constituído. As matrizes podem ser poliméricas,

cerâmicas e metálicas; os reforços constituídos pôr fibras, partículas e palhas.

Os compósitos também são classificados, levando-se em conta o módulo das fibras que contém, (Figura 1) porém, aqueles constituídos por fibra com módulo menor que 12×10^6 psi, apresentam baixo custo e são denominados Compósitos Básicos, e têm grande volume de aplicações, tais como a indústria automotiva. Aqueles que são constituídos por fibras de alto módulo, chamados Compósitos Avançados tem na sua composição grafite e aramida, e são usados em aplicações especiais tais como estruturas aeroespaciais. Nestes casos, são formulações com um conteúdo de fibra superior ao 50% e módulo de elasticidade na ordem de 30×10^6 psi (2000,000 MPa), como se mostra na Figura 2:1.

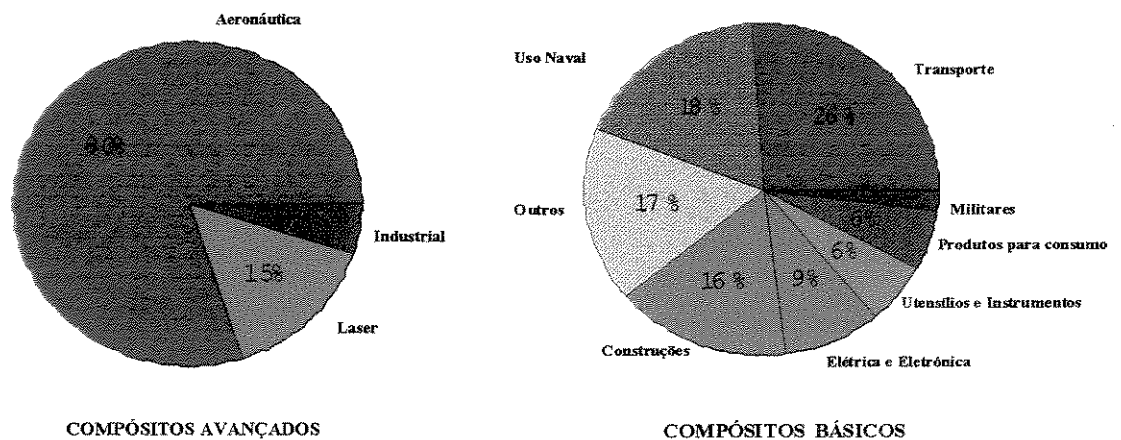


Figura 2.1 Classificação dos Materiais Compósitos de Acordo ao Módulo das Fibras. Hull, (1992)

A mais freqüente classificação é a que se refere ao tipo de material de reforço que o constitui. Figura 2.2.

Nos compósitos reforçados por partículas, estas podem ter forma esféricas, cúbicas, laminares, ou qualquer geometria, tanto regular como irregular e podem estar distribuídas de forma aleatória ou com orientação preferencial.

Os compósitos de camadas simples estão constituídos por grandes fibras, chamados de fibra continua e por fibras curtas chamados de fibras descontinuas

Os compósitos de fibras continuas, apresentam um alto valor na relação comprimento/diâmetro, neste caso quando existe uma orientação preferencial das fibras são denominados uni-direcionais e quando existe uma distribuição aleatória são chamados bidirecionais. LEE & OGIN & SMITH, (1992).

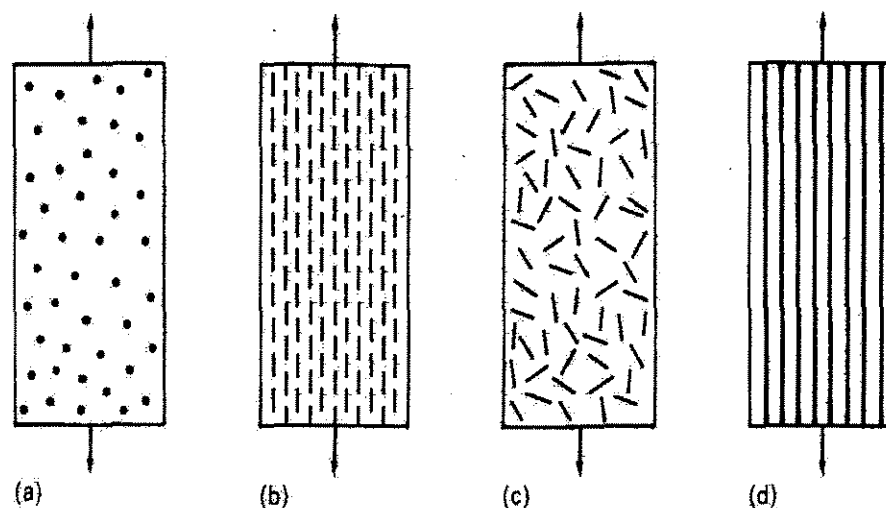
Nos compósitos de fibra descontinuas, a relação comprimento/diâmetro tem valores baixos e a distribuição da fibra pode ser de forma aleatória ou preferencial.

Os compósitos de fibras descontinuas não são tão resistentes como os de fibras contínuas; a razão desta diminuição na resistência, se deve ao fato, de haver uma descontinua transmissão de tensões da matriz à fibra. Os finais das cadeias poliméricas das fibras concentram as tensões e impossibilitam a transferencia de umas com outras .

Os compósitos multe-camadas, são classificados em laminados e híbridos. Os laminados, também denominados de camadas, são geralmente uni direcionais.

Uma capa típica pode ter entre 4 e 40 laminas, e a orientação das fibras pode mudar de camada, a camada de forma regular. Os compósitos híbridos são geralmente de multe capas e estão constituídos por duas fibras no reforço

Figura 2.2 Exemplo de Compósitos. a) partículas aleatórias; b) fibras descontinuas; c) fibras descontinuas aleatórias; d) fibras continuas uni-direcionais. (Vinson & Sierakowski, 1989).



2.1.2- Constituição Básica dos Compósitos.

A constituição básica dos compósitos usados como material de fricção pode dividir-se em quatro grupos : (ASTM D 3878 - 95b)

Reforços: Os reforços podem ser de fibras, partículas ou pequenos cristais fibrosos. Estes reforços conferem ao compósito a necessária rigidez, resistência e alta estabilidade térmica. As fibras são as mais usadas em compósitos, e exercem grande influencia nas propriedades. Entre os materiais tipo fibra se utilizam: asbesto, palha de aço, fibras de aramida, etc., nos reforços de fibras estas são caracterizados por apresentar maior comprimento em uma direção do que em outra, embora a relação

comprimento /diâmetro da seção transversal pode variar, dependendo das características e propriedades da fibra utilizada. HANCOX, (1983).

Matrizes: Industrialmente denominados materiais ligantes, tem como finalidade aglutinar e manter unido todos os constituintes dos compósitos. Os mais freqüentemente utilizados são os fenolformaldeídos. A cura destes materiais ocorre na faixa de 240°C durante varias horas (condições necessárias para garantir a reticulação de toda a resina) no caso, deste processo não se completar diminuem-se as propriedades físicas e mecânicas do compósitos, por exemplo: a resistência a alta temperatura. Entre estes materiais, encontramos óleos secadores, resinas naturais, resinas sintéticas etc.

Recheio ou Cargas Minerais: São materiais de baixo custo que aumentam a vida útil dos compósitos, aumentando o volume, a rigidez e a resistência ao impacto, reduzindo o encolhimento na cura, e minimizando os custos, entre estes materiais encontramos barita, argilita, carbonato de cálcio, etc. No caso de pastilhas metálicas, utilizam-se metais na forma de pó. YAMASHITA & HATTA & SUGANO, (1992).

Modificadores de fricção: São geralmente elastômeros, que proporcionam melhorias nas propriedades mecânicas e de desgaste. Agentes de cura e outros que afetam nível de fricção, neste caso são adicionados para controle da abrasividade. NASCIMENTO, (1999)

Nem sempre se podem encontrar todas as características juntas num simples compósito, as quais são consideravelmente superiores às desvantagem que apresentam tais como:

- Comportamento reológico complexo.
- Dificuldade nas técnicas aplicadas na fabricação.

2.1.3. Propriedades dos Compósitos.

As propriedades dos materiais compósitos são determinadas pelas propriedades dos constituintes, tipo e forma do reforço, e da matriz, da morfologia do sistema e da natureza da interface

A fabricação dos compósitos são fortemente influenciadas pela inter-relação existente entre a matriz e o reforço. Esta relação pode ser expressada através da fração peso (w) o qual esta relacionado a fabricação, ou pela fração volumétrica (v), vinculada com as propriedades.

Fração Volumétrica:
$$v_f = V_f / V_c \quad \text{é} \quad v_m = V_m / V_c \quad (2.1)$$

Fração Peso:
$$w_f = W_f / W_c \quad \text{é} \quad w_m = W_m / W_c \quad (2.2)$$

Neste caso **m**, **f**, **c** são referidos a matriz, fibra ou reforços e compósitos, respectivamente

Note-se que:

$$v_f + v_m = 1 \quad (2.3)$$

$$w_f + w_m = 1 \quad (2.4)$$

Podemos relacionar as frações peso e volumétrica com a densidade ρ do compósito e seus constituintes,

$$W_c = W_f + W_m \quad (2.5)$$

Como: $W = \rho V$

$$\rho_c V_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (2.6)$$

ou

$$\begin{aligned} \rho_c &= \rho_f (V_f/V_c) + \rho_m (V_m/V_c) \quad (2.7) \\ &= \rho_f v_f + \rho_m v_m \end{aligned}$$

Como se mostra a fração peso pode ser convertida em fração volumétrica e vice versa, sempre que sejam conhecida as densidades do reforço (ρ_f) e da matriz (ρ_m).

A equação (2.7) mostra que a densidade dos compósitos é dada pela fração volumétrica ligada a soma das densidades dos constituintes. Esta equação pode ser aplicada a outras propriedades dos compósitos e de forma generalizada se expressa como segue:

$$X_c = X_m v_m + X_f v_f \quad (2.8)$$

Onde X_c representa uma propriedade apropriada do compósito, a v se refere a fração volumétrica e os subscritos m e f a matriz e reforço respectivamente. Esta equação se conhece como "*regra das misturas*"

A maioria das propriedades dos compósitos são função complexa dos constituintes interrelacionados, embora nem sempre acontecem pela regra das misturas. As composição química e as propriedades de resistência na

interface entre as fibras e a matriz, são aspectos muito importante nas propriedades dos compósitos. Outros parâmetros importantes a serem considerados são a forma, orientação e distribuição do reforço e outras características próprias da matriz, como tamanho dos grãos. Tudo isto unido com a fração volumétrica, constitui o que se conhece como *micro estrutura* dos compósitos

Embora existam outras propriedades dependentes da micro estrutura que não seguem a lei das misturas, a fração volume ainda constitui um dado importantíssimo na determinação das propriedades.

Um possível problema durante a manufatura e o relacionado com a uniformidade na distribuição do reforço. O compósito ideal deve ser homogêneo, (a *homogeneidade* é uma importante característica que determina uma distribuição equitativa dos constituintes dentro da matriz, conseqüentemente, uniformidade nas propriedades dentro do compósito).

2.1.4. Importância dos Compósitos

Embora a maioria dos polímeros comerciais são compósitos, muitas vezes não são considerados como tais. Segundo LAWRENCE & VAN (1970), a utilização comercial de materiais compósitos é superior à utilização de polímeros, sendo que isto está condicionado a certas propriedades como:

- Incremento na dureza, resistência e estabilidade dimensional.
- Incremento na flexibilidade e resistência ao impacto.
- Incremento na distorção em função da variação de temperatura

- Redução da permeabilidade de gases e líquidos.
- Menor custo.

Como foi mencionado anteriormente os materiais compósitos tem importantes aplicações em diversos segmentos da indústria moderna e até fins militares. Na tabela 2.1 mostramos algumas destas aplicações

Tabela 2.1: Aplicação dos Materiais Compósitos

SETOR INDUSTRIAL	EXEMPLOS
Aeroespacial	Fuselagem, helicópteros, pisos e interiores de aeronaves
Automobilística	Painéis, cabinas, consolos
Construção de barcos	Painéis interiores, cascos
Indústria Química	Tubulações, tanques, válvulas de pressão
Fins Domésticos	Painéis exteriores e interiores, cadeiras

A grande produção de compósitos com fibra e matrizes termofixas e termoplásticas busca a substituição dos materiais metálicos, além de que as propriedades mecânicas resultantes podem ser prefixadas. MATTHEWS &RAWLINS, (1996).

2.2 MATERIAIS UTILIZADOS COMO REFORÇO

2.2.1 Fibras

As fibras naturais como linho e seda foram as primeiras a serem utilizadas. Mesmo na idade da pedra, o homem sabia torcer fibras para formar fios e cordas, e nos séculos XII e XIX o processo têxtil converteu-se em uma grande indústria sendo que o algodão foi amplamente usado como fibra têxtil, chegando até os dias de hoje usado como matéria prima.

As fibras são definidas como corpos flexíveis macroscopicamente homogêneos, KELLY & MILEIKO (1991), tendo a razão diâmetro máximo/mínimo baixa quando comparada com a relação comprimento/diâmetro máximo o que lhe garante excelentes propriedades como mecanismo de reforço, quando usados na formulações de materiais de fricção. AMICO, (1996). As fibras podem ser sintéticas e naturais. De forma geral as fibras são mais longas em uma direção que em outra e tem a seção transversal não necessariamente circular.

Uma importante característica química é sua constituição polimérica, onde o peso molecular é a média dos pesos moleculares das macromoléculas presentes.

A orientação ou anisotropia distingue um polímero na forma de fibra, pois são muito mais forte na direção do seu eixo que transversalmente, devido a orientação das moléculas individuais da fibra. REBENFELD, (1986).

As fibras apresentam importantes propriedades mecânicas tais como:

- Resistência à ruptura.
- Dureza.
- Recuperação de tensões impostas.
- Elongação à ruptura

As propriedades mecânicas das fibras dependem, dos tipo de ligações inter-atômicas e da combinação de elementos ligantes que formam um reforço útil DAVIAUD & FILIATRE, (1983). A resistência mecânica é uma

função do peso molecular (PM); quando há a degradação da fibra e conseqüente redução do PM, ela se torna progressivamente mais fraca e em seqüência quebradiça; também imperfeições microscópicas, tais como vazios ou inclusões sólidas, reduzem a área que suporta a carga, produzindo fissuras no material com a seqüente redução da resistência. O grau de orientação da fibra também é um fator crucial para garantir uma elevada carga de ruptura.

As fibras podem ser classificadas de acordo com sua origem.

Fibras Naturais:

Vegetais baseadas na celulose: Algodão, Linho, Juta

Animal baseada em proteínas: Pêlo, Lã, Lanugem.

Minerais: Asbesto.

Fibras Sintéticas.

Baseadas em polímeros naturais orgânicos : Rayom, Acetato, Triacetato

Baseadas em polímeros orgânicos sintéticos: Acrílicos, Aramidas, Nylon, Olefinas, Poliéster

Baseadas em substâncias inorgânicas: Vidro, Metálicos, Cerâmicos.

REBENFELD, (1986).

2.2.2 Fibras Naturais.

As fibras naturais são derivadas diretamente de animais, vegetais e minerais, com exceção à seda, que é através de processo de sericultura.

A fibra mineral de asbesto se apresenta de formas diferentes em dependência de a sua estrutura cristalina e da composição dos minerais presentes. Existe a fibra proveniente da serpentina chamada crisolita e outros que provem do anfibólito como amosita e tremolita .

A maioria das reservas de asbesto crisolítico estão associadas a rochas ígneas ultrabásicas. A fibra proveniente da crisolita atinge 95 % da produção mundial de asbesto. A crisolita é um silicato de magnésio hidratado de formula $3\text{Mg}.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$, foi durante muito tempo amplamente utilizada industrialmente dada as boas propriedades físicas e mecânicas que apresenta tais como, elevada resistência mecânica, dureza e resistência a altas temperaturas. A fibra de asbesto durante muito tempo foi amplamente utilizada como reforço em formulações de compósitos para materiais de atrito, porem na atualidade está proibida para esta finalidade devido ao efeito cancerígeno que provoca nos seres humanos.

Diversos recursos têm sido utilizados com relativo sucesso mas, ainda não se conseguiu um material que substitua o asbesto adequadamente.

2.2.3 Fibras Sintéticas

As fibras sintéticas são manufaturadas a partir de polímeros orgânicos, sintéticos ou inorgânicos; embora tenha-se conhecimento que uma poliamida tenha sido preparada em 1899, apenas 30 anos mais tarde é que a Carothers at DuPont desenvolveu e produziu a fibra de nylon, sendo a primeira fibra sintética de importância.

Dentro das fibras sintéticas a fibra de vidro é o material de reforço mais usado AGARWAL & BROUTMAN (1990), sua principal vantagem é seu baixo custo e alta deformação embora apresente baixo módulo e pobre abrasão, além da sensibilidade que apresenta com a temperatura, o vidro perde rapidamente sua resistência em temperaturas elevadas. LAWRNCE & VAN (1970).

2.2.4 Fibras de Aramida.

A unidade monomérica da fibra de poliamida encontra-se unida por grupos amida provenientes da diamida e do ácido dicarboxílico (COONH-R-NHCO-R)_n ou das lactamas (RCONH)_n.

A aramida pode ser vista como um nylon com anéis benzênico na cadeia polimérica, as quais aumentam sua resistência.

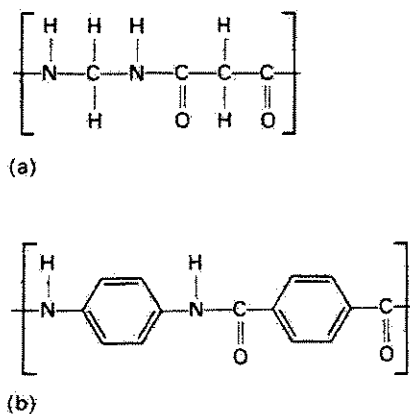


Figura 2:3 Estrutura Molecular; a) Nylon; b) Aramida. Strong, (1989)

As fibras de aramida foram introduzidas na indústria a partir de 1971 e são conhecidas comercialmente como TWARON ou KEVLAR, esta última fabricada pela DuPont, é a mais usada atualmente como material de reforço e geralmente a de melhor qualidade. As fibras de aramida são obtidas a partir do parafenileno diamida e cloreto de tereftalol, os quais são polimerizados em solventes orgânicos, produzindo um polímero que é solúvel somente por solventes altamente agressivos. O produto quando obtido na forma de polpa é composto de fibras curtas fibriladas. MATTHEWS & RAWLINGS, (1996).

2.2.4.1 Processo de Manufatura

O parafenileno diamida e o cloreto de tereftalol são misturados em solventes orgânicos para formar parafenileneterptalamida o que se conhece com o nome genérico de aramida AGARWAL & BROUTMAN, (1990)

O polímero é lavado e dissolvido em ácido sulfúrico e mantido a baixa temperatura (-50 a -80 °C). Nesta fase a fibra se encontra parcialmente orientada, formando cristal líquido. A solução é extrusada elevadas temperaturas (200°C) para se extrair o solvente residual. Finalmente a fibra passa por o processo de fiação conhecido como "*solution spinning*", o qual ocorre a elevadas temperaturas (51-100 °C), o polímero é lavado e seco.

Com o processo de fiação a fibra de aramida atinge alta orientação, as moléculas são ordenadas na forma de lâminas unidas por fortes ligações covalentes na direção do eixo da fibra e sem resistência na direção transversal ao eixo, onde se encontram unidas por ligações de hidrogênio.

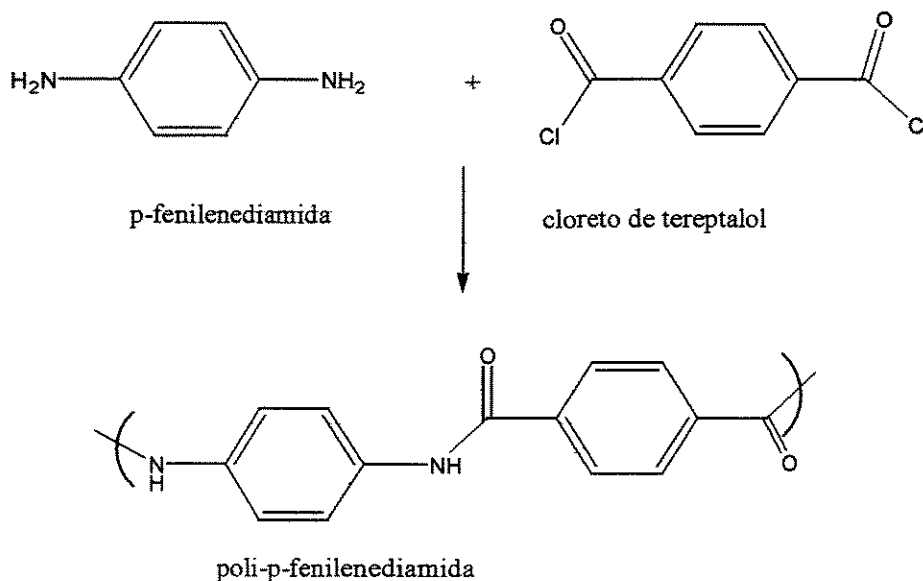
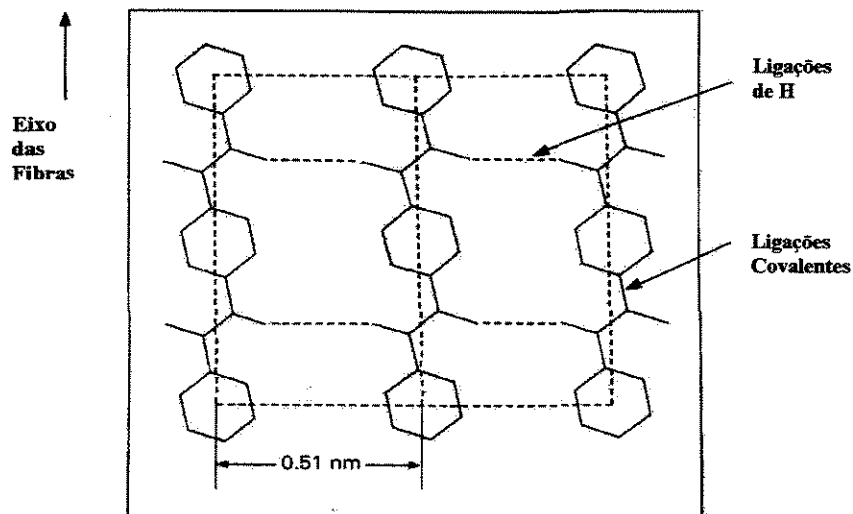


Figura 2:4 Obtenção da Aramida. Strong (1989)

A fibras de aramida apresentam boas propriedades a altas temperaturas sua T_g se encontra em torno de 250°C , não apresentam tratamento de superfície, e tem de 134 a 10.000 filamentos. PRESTOW, J.(1996).

Figura 2:5 Molécula de aramida, mostra a baixa resistência das ligações de H_2 e fortes ligações covalentes.Dobb *et al.*, (1980)

2.2.4.2 Propriedades da Fibra de Aramida

A fibra de aramida conhecida como Kevlar, fabricada pela Du Pont, pode ser dividida em três tipos diferentes atendendo ao valor do seu módulo. STRONG, (1989), a Kevlar 29, apresenta alta flexibilidade e módulo de 83 GPa, a Kevlar 49 apresenta alto módulo,(131 GPa), Kevlar 149 módulo de 186 GPa (ultra alto módulo).

A relação tensão deformação na aramida é substancialmente mais altas que em outras fibras orgânicas,(3,6 GPa) embora seja menor que a da fibra de carbono. A fibra de aramida é menos frágil que as fibras de vidro e de carbono. TWARON, (1997).

A fratura da fibra de aramida é única, a fibra quebra formando pequenas fibrilas dentro da própria fibra, o que proporciona uma elevada resistência na ruptura e as tensões são propagadas desde o início até o final da fibra. Isto lhe confere uma alta flexibilidade com relação as fibras convencionais .A cadeia molecular da qual as fibras são compostas mostra um alto grau de orientação ao longo do eixo das mesmas e praticamente 100 % paracristalino.

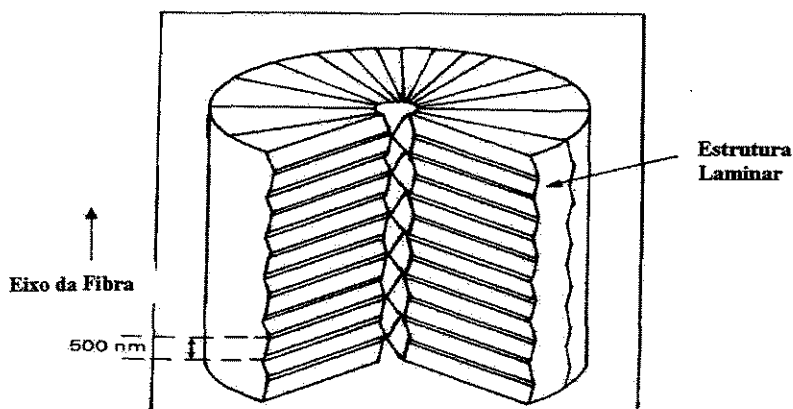


Figura 2.6. Estrutura Interior da Fibra de Aramida. .Dobb *et al.*, (1980)

Como mostra na figura 2.6 e fibra de aramida apresenta uma estrutura organizada de forma radial laminada muito orientadas.

A fibra de aramida não queima ou derrete, tem alta estabilidade térmica, e sua alta cristalinidade e sua forte força intermolecular previnem a penetração de produtos químicos no polímero. Apresenta também uma alta orientação, alta resistência a impacto e alta estabilidade dimensional. A sua resistência, dureza e flexibilidade protegem a fibra de qualquer dano durante o processo de mistura. Alguns valores quantitativos destas propriedades são mostradas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Propriedades da Fibras de Aramida

PROPIEDADES	UNIDADES	KEVLAR 29	KEVLAR 49	KEVLAR 149
Módulo de Elasticidade	GPa	83	131	186
Tensão de deformação	GPa	3,6	3,6	3,4
Elongamento	%	4	2,8	2
Densidade	G/cm ³	1,44	1,44	1,47

2.2.4.3 Uso da Fibra de Aramida

O uso da fibra de aramida na indústria vem crescendo nos últimos anos devido as suas grandes vantagens, tais como: leveza, flexibilidade, alto módulo e especialmente sua resistência mecânica.

É utilizada como proteção balística, blindagem de carros de guerra, estruturas de aeronaves, como proteção de importantes estruturas danificadas, tiras correias, materiais pneumáticos, etc., e além destas,

ocupa uma posição de destaque na confecção de materiais avançados de fricção.

2.2.5 Fibras de Carbono.

As fibras de carbono são consideradas como um grupo especial de materiais carbonosos devido às características de forma física e de estrutura da matéria prima utilizada que lhes conferem alta resistência em tração, alto módulo de elasticidade na direção longitudinal, e baixa resistência e módulo na direção perpendicular ao eixo da fibra. SILVA, (1991).

As primeiras fibras de carbono produzidas em escala comercial foram desenvolvidas pela Union Carbide Company, utilizando fibras de rayon como material precursor. Inicialmente foram desenvolvidas dois tipos de fibras codificadas como VIB, com temperatura de tratamento térmico final de 1000°C, e WIB que, após a carbonização era submetida a um pós-tratamento térmico em temperaturas superiores a 2200 °C. SAVAGE, (1993).

Durante a década de 60, pesquisadores da Union Carbide demonstraram que era possível obter fibras de carbono com alto módulo de elasticidade (até 700 Gpa) através de processo final de estiramento das fibras a quente (temperaturas superiores a 2200 °C.).SAVAGE, (1993).

O aumento da utilização de fibras de carbono nas diversas aplicações, torna cada vez mais necessário o conhecimento dos fenômenos envolvidos

durante seu processamento. As fibras de carbono são aquelas que apresentam um conteúdo de carbono entre 80 - 95 %, embora quando ocorre a grafitação das fibras de carbono em uma temperatura superior a 1800°C , obtém-se uma estrutura cíclica quase perfeita que se aproxima da célula grafítica, onde o conteúdo de carbono é superior à 99 %, e são denominadas fibras de grafite.

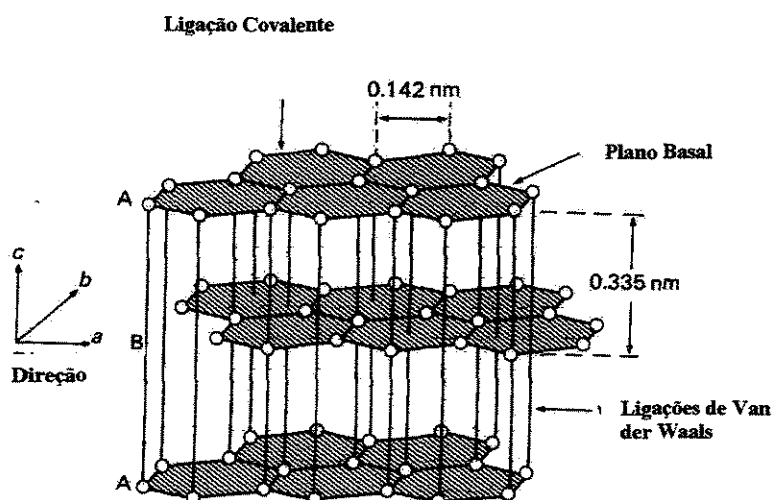


Figura 2:7. Estrutura do Cristal de Grafite. Rebenfeld, (1986)

As fibras de grafite apresentam altos módulos e extraordinária resistência mecânica; neste caso os átomos de carbono se apresentam em forma de camada hexagonal formando um empacotamento denso de camadas planas. A alta resistência entre os átomos de carbono das camadas tem como resultado um módulo extremadamente alto. Testes em laboratório revelam que “whiskers” de grafite apresentavam valores de resistência de 20 Gpa, e de módulo de elasticidade de 1000 Gpa, embora, as fracas ligações de Van der Waals formadas entre as camadas vizinhas tenham como resultado baixo módulo nessa direção.

A fibra de carbono pode ser submetida a tratamentos de superfície e de acoplamento. O tratamento de superfície aumenta a afinidade com a matriz formando um grupo ativo na superfície da fibra por leve oxidação em fase líquida ou gasosa. O recobrimento com um agente de acoplagem promove a adesão. O molhamento com adição de agentes ativos, é particularmente importante por facilitar o manuseio agindo como lubrificante e prevendo danos à fibra durante processos sucessivos de fabricação. MATTHEWS & RAWLINBS, (1996)

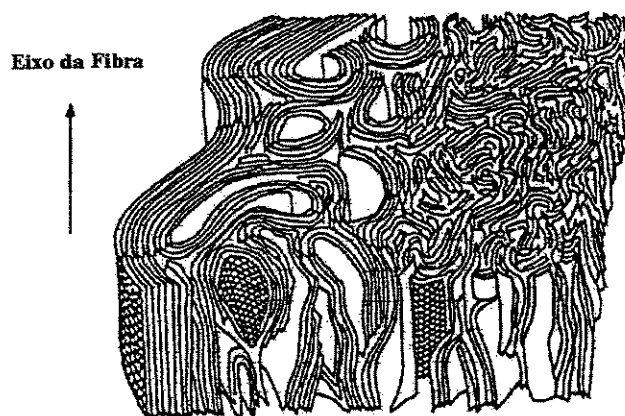


Figura 2:8 Representação tridimensional da fibra de carbono. Bennett & Johnson, (1978)

Atualmente as fibras de carbono são usadas como reforço em compósitos em muitas áreas tais como indústria aeronáutica e automobilísticas entre outras. Todos os modelos de aeronaves possuem peças reforçadas com fibras de carbono. Nos últimos anos tem surgido no mercado cada vez mais artigos esportivos, que contém estruturas reforçadas com fibras de carbono, cerca de 40 % da produção mundial anual de fibras de carbono é utilizada para este fim.

Comercialmente as fibras de carbono são produzidas em feixes de multi filamentos chamados cabos, os quais tem de 1000 a 60000

filamentos individuais e baixo módulo de elasticidade e consequentemente baixa resistência mecânica. As que apresentam de 100 a 1000 filamentos são fibra de alto módulo e resistência.

As fibras de carbono usadas em compósitos se destacam por sua baixa densidade específica e sua resistência a substâncias químicas, especialmente suas extraordinárias propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência à tração, até temperaturas acima de 2000 °C em atmosfera não oxidante.

A estrutura e propriedades das fibras de carbono dependem de vários fatores, sendo os mais importantes:

- Tipo de precursor empregado
- Tratamento térmico de estabilização oxidativa.

Muitas das fibras de carbono ou grafite de alta qualidade, são produtos de fibras precursoras como; raion, piche e fibra de poliacrilonitrila (PAN), a partir das quais a fibra de carbono obtida apresenta diferentes características segundo mostramos em continuação na tabela 2.3 AMICO, (1996).

Tabela 2 3, Materiais Precursores da Fibra de Carbono

PRECURSOR	VANTAGENS	DESVANTAGEM
Raion	Alta qualidade e performance mecânica	Baixo rendimento e alto custo unitário
Piche	Menor custo que a PAN, elevada disponibilidade e rendimento	Baixa resistência mecânica e não reprodutibilidade de resultados
PAN (95% da produção)	Boas propriedades mecânicas, e baixo custo	Custo da matéria prima

O rayon usado na produção de fibras de carbono de baixo módulo de elasticidade, podendo ser utilizados para fibras de carbono de módulos superiores, utilizando-se de um processo altamente dispendioso, que é o estiramento a altas temperaturas. A partir do piche pode ser obtidas fibras de carbono de altos módulos de elasticidade (70 – 75 GPa), embora apresentem baixa resistência. As fibras de carbono de módulo superior e boas propriedades são obtidas com PAN oxidada a qual apresenta um módulo de 7,5 GPa.

2.2.5.1 Fibra de PANOX

A poliacrilonitrila (PAN) foi descoberta em 1961 por SHINDO. É um polímero inteiramente sintético e quimicamente homogêneo com cadeias contínuas de carbono, e cadeias laterais de nitrila dispostas a ciclização e é portanto apropriada para ser precursora na produção de fibras de carbono, obtendo-se um teor de carbono em torno de 60%. A orientação preferencial das camadas de grafite das fibras de carbono necessárias para a obtenção de boas propriedades mecânicas pode ser conseguida através da assim chamada estabilização oxidativa a temperatura entre 200-300°C. KO *et alii*, (1993) & TSAI & LIN (1991).

Durante a estabilização oxidativa e subseqüentes carbonizações das fibras, ocorrem transformações estruturais; a estrutura lineal das cadeias da fibra de PAN, no processo de oxidação transformam-se em estruturas planares, ou seja, em moléculas tipo escada, pelas reações de ponte intramoleculares o que se conhece com o nome de PANOX. Este processo é necessário para prevenir a combustão da fibra durante o processo de

carbonização. Anéis com fortes ligações C-C ($\cong 400\text{KJ/mol}$) são formados devido a ciclização de grupos de nitrilas durante a estabilização, seguidos da aromatização e condensação durante carbonização, resultando em seções planares orientadas ao longo do eixo da fibra. (KO et alii,1993). Esta nova estrutura é consequência das transformações químicas e morfológicas, a que foi submetida a fibra de PAN, como mostra a figura 2:8. Uma fibra inadequadamente estabilizada afeita as propriedades das fibras de carbono. Del ARCO, (1997); WANG & YUE, (1996).

A estabilização oxidativa e obtenção da PANOX é uma etapa bastante crítica do processo de obtenção de fibras de carbono, pois se ela não for adequada, pode resultar na formação de defeito internos e na superfície dos filamentos durante a carbonização.

Na formação de PANOX, o seja, durante a oxidação da PAN, a aplicação de tensões é importante na prevenção de relaxação das cadeias e conseqüente perda de orientação durante o processo de formação de ligações cruzadas, onde ocorrem alterações físicas e químicas na estrutura das cadeias poliméricas. (Del Arco 1997)

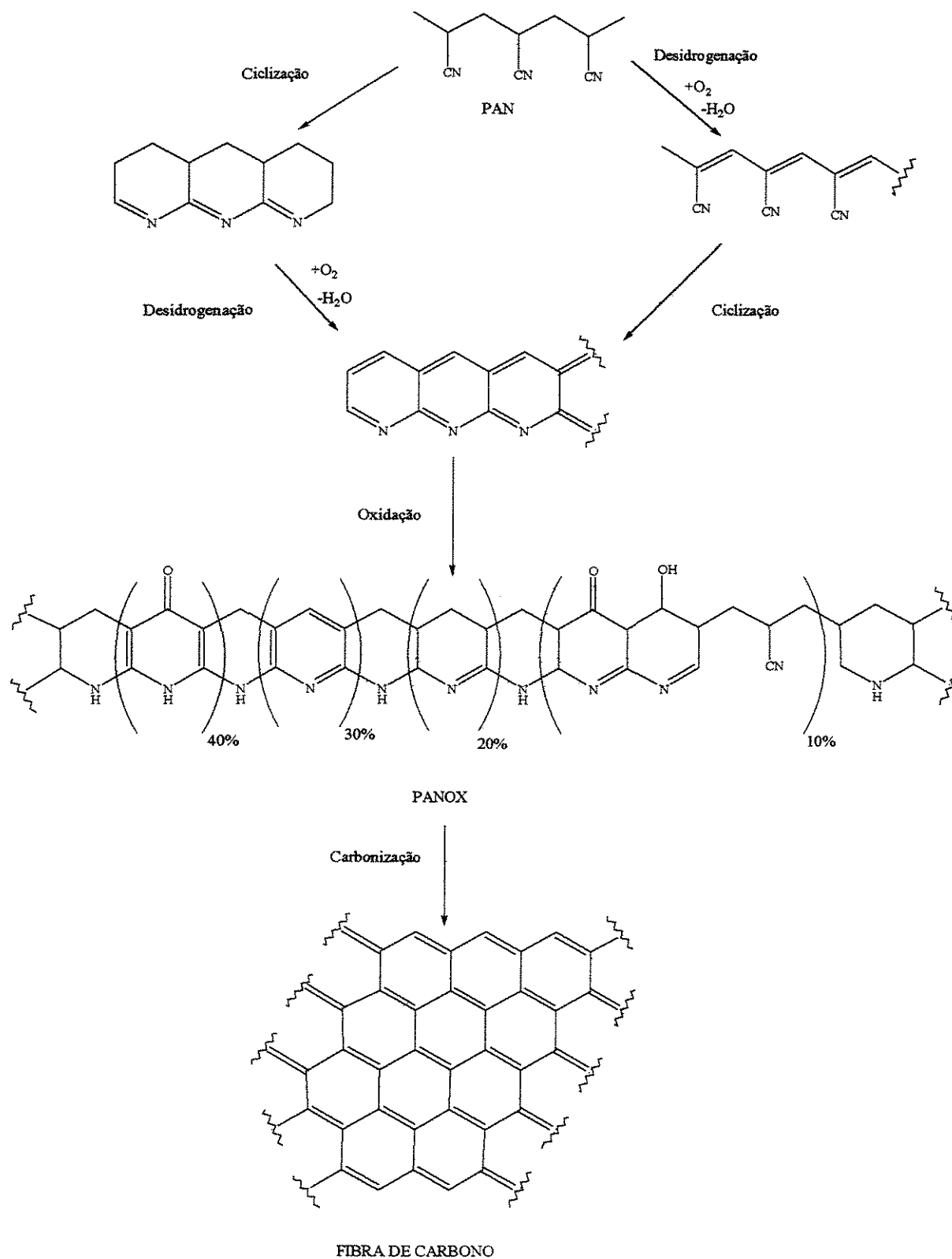


Figura 2:9 Obtenção da Fibra de Carbono proveniente de PAN. Del'Arco, (1997)

A PAN fornece dois tipos de fibras de carbono:

Tipo I: A de alto módulo de elasticidade, tratadas termicamente entre 2500-3000 °C,

Tipo II: Com alta resistência a tração, tratadas termicamente entre 1000-1600 °C

O módulo de elasticidade da fibra depende da orientação axial preferencial de cada filamento, enquanto a resistência à tração é função da orientação e também dos defeitos e texturas existentes na estrutura da fibra.

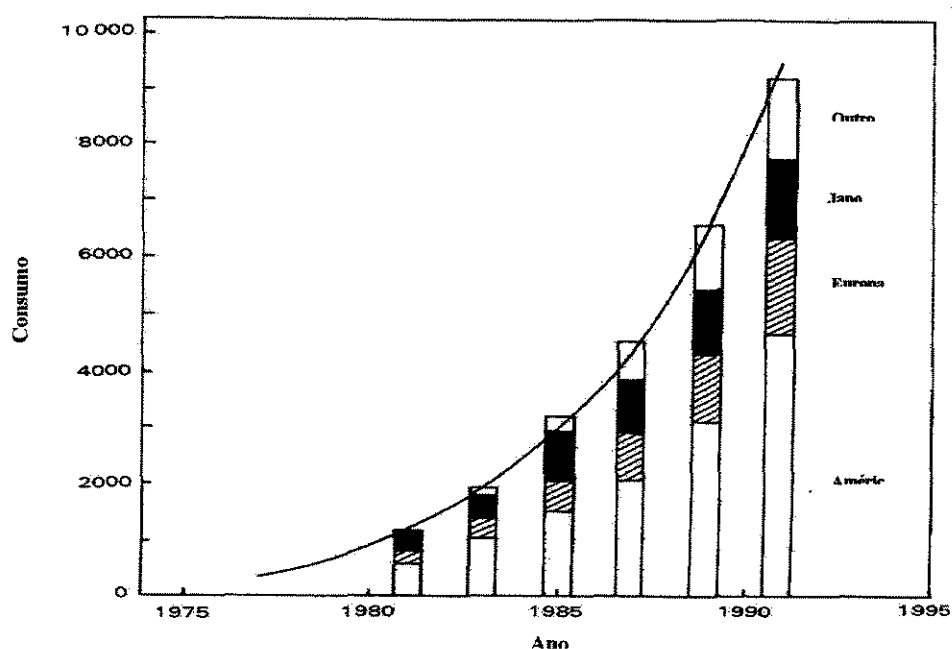


Figura 2:10 Consumo anual de fibra de carbono proveniente de PAN. Lin, (1992).

Embora a maioria das aplicações da fibra de carbono esteja no campo da aeronáutica, esporte e lazer, nos quais elevadas propriedades mecânicas são desejadas, vários outros usos estão sendo desenvolvidos onde outras qualidades importantes são úteis, conforme mostramos na tabela 2.4.

A fibra de carbono, apesar de suas excelentes propriedades, tem limitada aplicação na substituição de materiais convencionais em grande escala, devido ao seu alto custo (\$ 60. o Kg).

Tabela 2 4: Características da Fibra de Carbono e Usos Respectivos

Boas propriedades mecânicas	Aerospacial, aeronáutico, esporte, lazer
Baixa expansão térmica	Instrumentos de precisão, satélites espaciais, telescópios
Alta resistência à fadiga	Palhetas de helicóptero
Alto amortecimento vibracional	Cone de alto-falante
Alta estabilidade térmica	Nartz de foguete, sapatas de freios
Alta resistência à corrosão	Filtros, embalagem
Alta condutividade elétrica	Eletrodos, campos elétricos
Bio compatibilidade	Ossos e ligamentos artificiais
Alta transmissão de raios -X	Equipamento de raios -X

2.2.6 Outras Fibras Sintéticas.

Várias fibras sintéticas foram desenvolvidas especificamente para substituir as fibras naturais, pois as primeiras têm comportamento esperado e são geralmente mais uniforme no tamanho; as fibras sintéticas mais comuns são:

- Nylon-6,6: Poliamida sintética linear. O termo 6,6 denota que o mesmo é derivado da hexametilenodiamina carbono-6 e do ácido adípico carbono-6;
- Nylon-6: polímero linear obtido de amidas cíclicas (ϵ -caprolactama);

- **Poliésteres saturados:** As mais importantes são obtidas do poli(etileno tereftalato);
- **Polipropileno;**
- **Elastoméricas:** Contêm segmentos de cadeias relativamente longos, de natureza flexível, e relativamente curtos, gerando forças inter-cadeias (ex. Lycras);
- **Acrílicas:** São obtidas principalmente a partir da acrilonitrila, que rapidamente se polimeriza a poliacrilonitrila (PAN) segue-se, então o processo de fiação seco ou úmido, GELLER & GELLER, (1990) e McINTYRE, (1971). Durante este processo, a orientação molecular e a cristalinidade ocorrem pelo estiramento da fibra de tal modo que, quanto maior o estiramento, maiores serão o módulo e a resistência da fibra, em tração TSAI, (1992).
- **Fibras de boro:** É uma fibra utilizada como reforço, seus compósitos apresentam propriedades mecânicas superiores que os de fibra de carbono, sua fabricação é feita pela deposição em fase vapor do boro sobre um filamento de tungstênio a uma temperatura de 1500 °K.

2.3. MATRIZES

A matriz tem como finalidade aglutinar e manter unido todos os constituintes do compósito, evitar a propagação de falhas além de proteger a superfície das fibras individuais de mudanças ambientais, da abrasão no contato fibra-fibra e propiciar um meio de transferencia de tensões para a fibra. DIWAN, (1989).

As características físicas e químicas da matriz, tais como temperatura de cura, viscosidade e reatividade com a fibra determina a escolha do processo de fabricação do compósito.

As resinas termofixas são utilizadas como matriz na produção de compósitos. Compósitos de grandes dimensões e geometria complexas podem ser fabricadas através de processos conhecidos, como por ex. pré impregnado. Em geral, resinas termofixas polimerizam a baixa temperatura (menor que 250 °C) formando um sólido amorfo de estrutura reticulada tridimensional. ESPERIDIÃO, (1994).

As matrizes termofixas oferecem uma estabilidade dimensional excepcional em uma faixa de temperatura e períodos extensos de tempo, o que dá a estes materiais uma vantagem sobre outros por ex. nylon. AMICO, (1996).

Os plásticos termofixos tem estrutura reticulada com ligações covalentes entre as moléculas, não fundem mais se descompõe com o calor, uma vez solidificados e reticulado mediante o processo de cura, não podem ser remoldados. Entre eles, encontramos poliésteres, fenólicos, ureias, silicones poliamidas. SPENCER, (1972).

Propriedades do compósito tais como resistência ao impacto e ao ambiente em elevadas temperaturas, umidade, fadiga etc., dependem do material que forma a matriz, HOFFFMMAN et alii, (1984), BELTRANT, (1981), WALTERSSON, (1985).

Tabela: 2 5: Comportamento de algumas matrizes com relação à temperatura

	MATRIZES	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Resinas	Epoxis	Alta versatilidade, adesão, boa resistência química e estabilidade dimensional	Baixa resistência térmica; quebradiça.
Termofixas	Fenólicas	Baixo custo, alta resistência térmica, química e ao fogo; boas propriedades mecânicas; reatividade específica a grupos carboxílicos	Limitações na moldagem; uso em alimentos; necessidade de pintura; resistência a álcali fortes
Convencionais	Poliésteres Insaturados	Baixo custo, cura rápida, baixa formação de produtos secundários	Resistência ao fogo muito baixa
(120-200°C)	Poliuretanas	Boa resistência a tração, ao cisalhamento, à compressão e a abrasão	Resistência a raios ultra violeta muito baixa
Resinas Termofixas de alta temperaturas	Polimidas	Excelente resistência mecânica, térmica e a raios ultravioleta; baixa peroxididade	Resistência a ácidos minerais e álcali muito baixa
(250-300°C)	Polibenzimida	Excelente resistência térmica	Cura difícil; potencial carcinogênico
Resinas	Termoplásticas	Boa resistência ao impacto e moldagem	Resistência térmica muito baixa; alta deformação

Muitos polímeros termoplásticos são usados como matrizes na confecção de compósitos, os quais podem ser facilmente fundidos e moldados por aplicação de calor e pressão, além de que podem ser recicláveis. Geralmente pequenas fibras são usadas como reforço com termoplásticos. Entre as resinas termoplásticas encontramos as resinas de poliéster.

2.3.1 Resinas Fenólicas

Produtos de resinas baseadas em fenol e formaldeídos foram desenvolvidos desde 1872, Em 1907 Leo H. Baekeland desenvolveu um método econômico para converter as formulações de resinas em produtos moldados de grande resistência, mediante ação do calor e pressão. KNOP & PILATO, (1985).

Surgiu em Maio de 1910 a primeira planta comercial de produção de resina fenólica “ *Bakelite GmbH*” em Berlin. Mais tarde no outubro do mesmo ano foi fundada a “*General Bakelite Company*” nos Estados Unidos.

As mais importantes aplicações das resinas fenólicas estão na indústria da madeira, moldagem de compostos e como isolante térmico. Mais de 75% das resinas fenólicas são consumidas em áreas comerciais.

As resinas fenólicas são obtidas a partir de uma reação em duas etapas:

1. Reação exotérmica de adição entre fenol e formaldeído, formando compostos conhecidos como derivados metinol.
2. Formação de resinas novolac e resol, ambas utilizadas em aplicações comerciais tais como moldagens. BISCHOF, (1970)

A novolac também é conhecida como resina de dois estágios, utiliza-se uma razão molar de formaldeído para fenol (Fo/Fe)<1. Na presença de catalisadores ácidos (que fornecem o reagente) e uma reação de condensação exotérmica, forma polímeros lineares, então é necessário o uso de

hexametenotetramina (HMTA), que irá se decompor na presença de calor e umidade formando formaldeído e amônia. Esta última catalisará a cura.

A formação de resol (resina de um estágio) ocorre, na presença de catalisadores alcalinos e $(F_o/F_e) > 1$. Por reação de condensação, esta resina é similar à novolac contendo porém grupos metilol reativos que podem condensar formando uma estrutura reticulada. KNOP & PILATO, (1985).

Dada a estrutura química destas resinas, a cura de fenólicos pode ser estudada por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Com o DSC se estudam as reações de adição e condensação, a variação da massa com a temperatura assim como a umidade pode ser medida por TGA.

A conformação de um compósito num produto acabado depende na maioria dos casos, das técnicas de processamento empregadas, pois, as resinas se apresentam em diferentes formas, ou seja, pó, grânulos reforçados com fibras longas e curtas, grânulos carregados com partículas, tecidos impregnados em líquidos de varias viscosidade, etc. MALLICK, (1988).

Alguns destas formas requerem altas pressões de moldagem com objetivo de prevenir um elevado teor de vazio, dentro do compósito, devido a formação de subprodutos durante a cura, ou para preencher completamente a cavidade do molde, quando existe dificuldade no fluxo do material. DOYLE, (1969).

As resinas fenólicas tem um vasto campo de aplicação industrial e sobretudo na forma de produtos moldados, devido a:

- Baixo custo;
- Alta resistência à deformação em altas temperatura;
- Bom acabamento das superfícies;
- Resistência a produtos químicos.

As resinas fenólicas são geralmente usadas em um 10 - 20% do peso na mistura do compósitos a serem usados como material de fricção em aplicações automotivas. CAHN, (1986).

2.4 FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS COM MATRIZES DE RESINAS TERMOFIXAS.

Sistemas de resinas termofixas tornam-se rígidos quando são curados, e posteriormente aquecimentos, não amolecem, produzindo o endurecimento irreversível do material. Durante a cura, a resina sofre uma mudança química nas ligações dos monômeros ou pré polímeros dando lugar a um polímero reticulado. Esta reação ocorre na presença de catalisadores ou agentes de cura geralmente selecionados, que garantem uma combinação adequada de tempo e temperatura com vista a obter um produto com as características desejadas.

A fabricação do compósito pode ser em um ou dois estágios e são classificadas segundo AGARWAL & BROUTMAN, (1990) em:

- Processo úmido;
- Processo usando pré impregnados(“pré – preg”).

No primeiro caso a fibra é combinada com a resina e convertida na peça final numa única etapa. É um processo simples e de baixo custo, apresenta como desvantagem, o fato de que as peças obtidas tem geometria restrita.

No processo usando pré impregnados, as fibras e a resina são combinadas num estagio preliminar e a conversão do pré-impregnado no produto final ocorre numa etapa subsequente, fisicamente separado do primeiro .

2.4.1 Mistura e Dispersão.

A mistura pode ser definida como a combinação de dois ou mais componentes homogêneos ou heterogêneos. Também e conhecida como a mescla de diversas substancias.

A distribuição da carga na matriz polimérica de modo homogêneo é um fator muito importante na preparação de compósitos poliméricos. Uma boa mistura dos constituintes envolvidos garante um comportamento uniforme das propriedades em todo o compósito. A escolha da técnica de distribuição dependerá do custo envolvido e do estado em que se encontra o polímero e a carga. SELDON, (1982).

A dispersão é a quebra do estado de aglomeração ou associação, que se torna difícil com a diminuição do tamanho das partículas, e com a diminuição da polaridade do polímero.

Na produção de compósitos, a resistência do material final dependerá de quão bem a matriz (no estado líquido ou fundido) molha a fibra, na fase de produção. O ângulo de contato entre a fibra e o líquido, pela técnica de Wilhelmy, indica um completo molhamento quando for igual a zero, isto fornece uma boa indicação que há uma afinidade química e portanto, uma possível ligação química pode ser prevista SCHMITZ, (1966).

2.4.2 Superfície e Interface

Efeitos físicos como a topografia superficial da fibra (rugosidade e porosidade) influenciam a molhabilidade fibra de alto módulo e resistência e adesão num compósito devido ao mecanismo de travamento mecânico dos dois componentes. BRADLEY *et alii*, (1994).

Refere-se a interface como a ligação de espessura zero entre a fibra e a matriz. O mecanismo de entrelaçamento entre duas superfícies pode gerar uma ligação adequada entre ambas, e portanto comportamento mecânico efetivo. Nos materiais compósitos, as ligações químicas são formadas entre grupos químicos presentes na superfície do reforço e grupos compatíveis da matriz. A resistência do material depende do número de ligações por unidade de área assim como o tipo de ligações. SIH & SMITH & MARSHALL & WU, (1987)

Estas ligações formadas podem ser resultado da aplicação, na superfície de agentes acoplantes que aumentam a área superficial ativa, por exemplo, silanos são freqüentemente empalados para acoplar os grupos de oxidos sobre a superfície do vidro numa matriz polimérica. MAI, (1990)

Na interface podem existir espécies congregadas não reagidas e adsorvidas, vazios, impurezas assim como grupos químicos totalmente diferentes da matriz e do reforço, os quais provocam a diminuição da resistência ao cisalhamento e a fratura ocorrerá geralmente próximo a eles.

Os tratamentos superficiais ocorrem pela adição de grupos químicos superficiais nas fibras, propiciando uma boa adesão. FITZER & WEISS, (1983)

Os métodos mais comuns de tratamento de superfície são: tratamento químico, tratamento eletroquímico, tratamento térmico, tratamento de plasma, entre outros. Neste último, a superfície das fibras de carbono passam através de uma tensão pulsante que gera grupos ativos na superfície sem mudanças na morfologia da fibra .DEKANSKI, (1997)

2.4.3 Processo de Fabricação de Pré - Impregnados

As duas matérias básicas para a produção de pré impregnados são a matriz polimérica e a fibra de reforço na forma de tecido ou mechas unidirecionais. Há vários processos de fabricação de pré impregnados que podem ser combinados entre si, dentre esses processos destacam-se os métodos em que o polímero está em solução ou fundido, e os métodos de polímeros em emulsão, denominados pré impregnados, a polimerização superficial, filmes, pó seco e tecelagem híbrida. ASHBEE, (1993).

Os pré-impregnados têm as seguintes vantagens em relação aos demais métodos de produção de peças de compósitos. FITZER, (1983).

- Integridade física durante o manuseio;

- Tempo de utilização e armazenagem, que pode chegar a vários meses, dependendo da temperatura de estocagem, e dependendo da matriz polimérica utilizada, podendo prolongar-se indefinidamente;
- Viscosidade controlada, que facilita o processamento ;
- Ciclos de cura, e propriedades mecânicas, que podem ser ajustados de acordo com a necessidade;
- Toxicidade reduzida;
- Garantia de qualidade de desempenho do conjunto matriz polimérica / fibra de reforço podendo esta ser avaliada mediante testes de controle de qualidade após a fabricação dos componentes.

A qualidade da peça e do produto final podem ser afetada por alguns fatores, como:

- Ambiente de estocagem dos pré impregnados os quais devem ser estocados sob condições de temperatura e umidade controlada evitando-se um possível avance na reação de cura da formulação, tendo portanto, tempo de estocagem limitado;
- Controle do processamento: a peça final pode não atingir as propriedades e condições impostas pelos fabricantes, devido a falhas do equipamento utilizado, ou de operação;
- Umidade: Durante o seu tempo de vida, os compósitos sofrem absorção de umidade. Estudos de absorção acelerada de umidade, tem mostrado que peças obtidas sob temperaturas de cura menores apresentam uma maior absorção e uma maior taxa de difusão de umidade devido á menor taxa de reticulação SHELDON, (1982); SANTOS (1993).

2.4.4 Outros Materiais que se Incluem na Formulação dos Compósitos.

Cargas: São materiais de baixo custo que se adicionam ao compósito, com objetivo de aumentar o volume de material, reduzir seu preço e conferir certas propriedades como resistência mecânica, resistência a produtos químicos, a umidade, estabilidade dimensional, etc. Entre estes materiais, estão a barita o carbonato de cálcio entre outras. KATS, (1985).

Certas cargas são escolhidas para fins específicos como os metais alumínio e cobre para aumentar a condução de calor, a alumina para dureza superficial, propriedades elétrica, e térmicas.

Modificadores de fricção: Geralmente formados por pós finos, mais duros que o disco tambor metálico. Podem ser de composição metálica, orgânica ou inorgânica; e tem como função alterar o comportamento na fricção, entre os quais podemos citar, limalha, abrasivos, grafite, fragmentos metálicos, etc. NARAYAN. *et ali*, (1990)

2.5 MOLDAGEM DE COMPÓSITOS

Os compósitos podem ser moldados por prensagem ou em autoclaves. Na escolha de um ou de outro método, deve-se levar em consideração o seguinte: LAROUSE, (1970).

- Natureza da peça a ser produzida (orientação do reforço, geometria e espessura da peça);
- Desempenho mecânico solicitado;

- Equipamento disponível para fabricação (autoclaves, prensa, etc.).

Estes fatores em conjunto vão determinar as condições de processamento, mas as propriedades mecânicas dos compósitos irão depender de:

- Características da fibra de reforço utilizada;
- Da matriz polimérica;
- Da resistência interfacial da ligação fibra / resina;
- Do conteúdo das fibras e da orientação das mesma no compósito.

Os defeitos indesejáveis presentes após a moldagem do compósito, tais como vazios e microtrincas, também influenciam de forma negativa as propriedades finais das peças.

A moldagem por compressão é a mais antiga técnica de conformação dos materiais compósitos. Na metade do século passado ocorreu a primeira moldagem de materiais plásticos. YOUNG, (1969); CSHWARTZ,(1984);CHRÉTIEN, (1986).

Este tipo de moldagem é utilizado para transformar compósitos em produtos acabados dentro de moldes. A principal vantagem deste processo, é sua habilidade em produzir peças grandes ou de geometria relativamente complexa em curtos períodos de tempo além de desperdiçar pouco material. TADMOR & GOGOS, (1979).

Todo o processo de moldagem pode ser automatizado, incluindo a preparação do molde, a colocação do pré impregnado no molde e a remoção da peça terminada, pelo que é considerado o principal método de fabricação de muitos componentes estruturais automotivos, como guarnições e lonas de freios.

Apresentam muitas vantagens em relação a moldagem de materiais termofixos, conforme o seguinte:

- Produz peças relativamente livre de tensões residuais acumuladas e com níveis muito baixos de orientação molecular, além disso, as fibras em compósitos reforçados suportam geralmente a moldagem sem degradação excessiva;
 - Evita-se a perda das propriedades mecânicas na peça final visto que não ocorre um cisalhamento excessivo, já que não existem canais no molde;
 - Mesmo com o processamento de materiais corrosivos ou erosivos, o desgaste do molde é minimizado devido a um baixo cisalhamento aplicado ao material;
 - Pode ser controlada a uniformidade da parede da peça num grau muito maior que qualquer outra forma de moldagem;
 - Os gases gerados durante a reação de cura ou aprisionados dentro do molde podem ser liberado pelo projeto apropriado de folga no mesmo.
- PARDINI & PEREZ, (1996).

A operação de moldagem começa com a colocação de uma quantidade determinada do pré impregnado ou carga sobre a cavidade inferior do molde pré aquecido. A carga pode estar na forma de pellets, pós ou tabletes pré

formados preparados por prensagem a frio, que podem já estar pré aquecidos ou todo o calor necessário pode ser fornecido pelo molde .O uso de pré impregnado elimina o desperdício de material e a necessidade de estocagem de resinas, assim como o uso de endurecedores e reforços, devido as suas características de formulação, reduz a necessidade de conhecimento químico por parte do fabricante.

O molde é fechado, e ocorre um rápido contato com o material, assegurando uma transferência de calor mais rápida. Uma vez que ocorre o contato com o material é necessário deixá-lo nesta posição para ocorrer a transferencia de calor e, conseqüentemente, um avanço na cura. A seguir, a parte móvel do molde é aproximada a uma velocidade constante, até que a pressão na carga esteja no nível pré fixado. Com o aumento da pressão, o material começa a fluir, preenchendo a cavidade do molde e expelindo o ar que pode estar retido no molde ou na carga.

Um razoável grau de cura é alcançado sob pressão, tornando o material rígido e possível de ser ejetado à temperatura do molde. O molde é aberto rapidamente e a peça é removida. HULL, (1985).

Quando se molda partículas em uma grande variedade de geometria, para conseguir uma compactação mais uniforme, se utiliza a moldagem ventilada por compressão, a qual fornece uma alternativa de saída para o material excedente durante o fechamento do molde

2.6 CURA.

O processo que converte o pré impregnado manufaturado com matriz termofixa em uma peça infusível sob ação do calor e pressão é conhecido como “cura”. LEE & NEVILLE, (1967); GILHAM, (1986). A cura também pode ser definida, como a mudança nas propriedades das formulações de resinas e borracha através de reações químicas. No caso da resina ocorre a reticulação e na borracha, a vulcanização.

Um compósito totalmente curado passa por um processo em que, teoricamente, foram consumidos todos os grupos químicos disponíveis para a transformação do pré-impregnado em um sólido infusível

A influência que o tempo de cura exerce sobre a T_g do material é muito menor, quando comparada com a temperatura de cura (T_c), pois ocorre uma notável diminuição de T_g à medida que a T_c diminui. RUNT, (1986).

A cura das peças deve ser realizada de modo a garantir um grau de cura maior que 98%, assegurando assim que a peça esteja totalmente consolidada.

O diagrama de cura tempo–temperatura-transformação (TTT) é usado para melhor compreensão das propriedades físicas dos sistemas termofixos. A primeira ferramenta pode ser obtida medindo o tempo dos eventos que ocorrem durante a cura isotérmica vs temperatura (T_{cura}). Estes eventos incluem uma fase de separação, formação de gel, vitrificação, cura total e desvitrificação. ASHBEE, (1993).

A formação de gel, corresponde ao início da formação de reticulações em infinitas moléculas o que conferem elevado comportamento viscoelástico no fluido macroscópico.

Vitrificação: ocorre quando a temperatura de transição vítrea (T_g) aumenta, para a temperatura de cura isotérmica.

Desvitrificação: a T_g diminui até o valor da temperatura isotérmica como ocorre na degradação.

2.7 MOLDES.

São recipiente ou dispositivo que possuem a formas de um objeto, que será fabricado . LAROUSE, (1970).

Os moldes dependendo das caraterísticas das peças a serem fabricadas ou a matéria prima utilizada, podem ser de metal, gesso, areias ou de outras matéria especiais.

Os moldes utilizados na metalurgia são caixas de areias. Para peças produzidas em série, se utilizam moldes de metais de aço, aleações de cromo, silício, etc. Também se fabricam moldes resistentes de grafite, silicatos alcalinos e outras matérias refratárias.

A moldagem pode ser feita por compressão. Neste caso uma das partes do molde penetra na outra e serve de embolo compressor da matéria pastosa. A moldagem por injeção é adequada para materiais termoplásticos, onde se

injeta o material fundido num molde frio. A moldagem por transferência se aplica às matérias termo endurecíveis, as quais previamente amolecidas, se injetam com um embolo no molde quente onde endurecem por efeito do calor. HALPIN,(1992).

Comparando-se a moldagem por injeção, moldes para a compressão são geralmente mais simples e de menor custo. Já que não ha necessidade de canais, hã uma grande flexibilidade de projeto para moldes.

Os moldes são geralmente divididos em três tipos :

- Flash: onde o material excedente é permitido fluir para fora do molde, devido a linha da partição da peça coincidir com o topo da cavidade do molde.
- Positivos: onde toda a força aplicada e o material são retidos dentro de cavidades do molde.
- Semi- positivos: onde é permitida a saída de material, mas de uma forma mais controlada; este é o tipo de molde mais presente na industria de moldagem.

Algumas vezes, principalmente quando se processa termofixos, é necessário fornecer ao molde um meio de escape para os gases formados ou aprisionados a fim de se evitar que se formem vazios e defeitos superficiais. Isto pode ser feito pelo uso de canais de respiro ou por uma técnica chamada de ventilação, que consiste simplesmente em uma leve abertura do molde durante o início do ciclo de cura. BAIJAL, (1982).

2.8 APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS EM MATERIAIS DE FRICÇÃO

O material de fricção é um aglomerado de materiais, submetidos a mistura em proporção conforme formulação.

Este é prensado quando é pó, calandrado quando é massa, manufaturado-se seu formato, acabamento e secagem em fornos .No caso de utilização em freios, deve estar capacitado para suportar as seguintes condições:

- Resistência ao impacto, tendo uma determinada dureza;
- Flexibilidade, com o objetivo de acompanhar as deformações,
- Resistência térmica, devido a necessidades de suportar temperaturas sem grandes modificações físicas;
- Baixo coeficiente de desgaste;
- Baixo nível de ruído;
- Não ser excessivamente agressivo;
- Boa estabilidade em seu coeficiente de atrito.

O fabricante, de materiais de fricção para manter esses requisitos reunidos em um material de fricção, tem que empregar ciência, imaginação e experiência, não chegando a satisfazer ainda as exigências do mercado. Existem materiais diferentes para cada tipo de freio e podem ser feitas um sem número de combinações dos ingredientes segundo a exigências do cliente, os quais devem satisfazer um certo conjunto de expectativas dos

consumidores como: segurança, conforto, durabilidade e custo razoável. NASCIMENTO, (1999).

Os sistemas de freios que são usados nos automóveis modernos tem evoluído em grau comparativamente igual aos altos avanços que se tem registrado em termos mecânicos para os componentes do motores. Os freios tem evoluídos, de modo que sua eficiência se encontra em proporcionalidade com as altas velocidades que atingem os veículos modernos. O freio é considerado o aspecto mais importante na segurança de um automóvel .SAN PEDRO, (1972).

Os primeiros freios foram feitos de couro e de tecidos de algodão impregnados com asfalto/borracha. A partir de 1905 o asbesto foi usado como material de fricção de guarnições, lonas de freios e discos de embreagem para automóveis, caminhões, tratores, trens, etc., devido a suas excelentes características térmicas como se explica na seção 2.2.2 as quais lhe conferem boas propriedades como material de reforço.

Existe um grande número de formulações utilizadas na confecção de freios automotivos podendo classificá-la em: orgânicas, organometálicas e semi-metálicas. Dependendo de sua constituição, apresentam diferentes vantagem e desvantagem como se mostra na tabela a seguir. NASCIMENTO, (1999).

Tabela 2.6: Tipos de Formulações Usadas na Confeção de Freios

Tipo de Composição	Vantagens	Desvantagens
Orgânica	Custo relativamente baixo, Baixo desgaste a baixa temperatura Baixo ruído	Desgaste a alta temperatura Instabilidade de atrito
Organometálica	Estabilidade de atrito Baixo desgaste a alta temperatura	Emissão de ruído Custo relativamente alto
Semi metálica	Estabilidade de atrito Emissão de ruído	Desgaste inicial Atrito a frio Custo relativamente alto

Em 1995, SHINA & BISWAS, estudaram o desempenho de um compósito composto por resinas fenólicas e fibras de aramida, moldada por compressão, contendo 30% em peso constituído de fibra e concluíram que este material fornecia uma razoável combinação de coeficiente de fricção e taxa de desgaste para o uso em materiais de fricção, tais como sapatas de freios.

A fibra de carbono é conhecida por contribuir para a nova gerações de formulações de elementos de fricção para freios. As propriedades térmicas das fibras de carbono fazem que seja um componente desejável em aplicações onde altas temperaturas estão envolvidas. Além disso a fibra de carbono é facilmente processada em formulações de freios e não é conhecida como um perigo à saúde humana ou ao ambiente nas condições atuais de fabricação e uso.

O uso da fibras de carbono em materiais de fricção está determinado pelas excelentes características que apresenta como:

- Elevada resistência ao desgaste;
- Alta condutividade térmica;
- Elevada resistência flexural;

- Habilidade de resistir à deterioração do coeficiente de fricção em altas temperaturas;
- Baixo peso;
- Taxa de desgaste constante;
- Alta capacidade de absorção de energia;
- Estabilidade em altas temperaturas;
- Desgaste mínimo do outro componente do freio. FRILEY *et alii*, (1991)

Uma das mais importantes aplicações das fibras de carbono é a produção de materiais de fricção, e o mercado para o produto acabado é superior a US\$ 100 milhões/ano espalhados em todo o mundo e ainda em crescimento .

Os freios carbono - carbono são utilizados na indústria aeronáutica. O "Concorde" foi o primeiro avião a usar freios carbono - carbono os quais alcançarem rapidamente sucesso, importância e domínio do mercado de aviação devido a economia de custo, e baixo peso, pois alcançam um número maior de aterrissagem por conjunto antes de ser necessário sua troca, nestas circunstâncias o avião não precisa ficar freqüentemente fora de serviço; as decolagem interrompidas não necessitam esperar o resfriamento do freio, o que acontece com freios de aço, para uma segunda tentativa.

Em geral os freios carbono - carbono são os produtos de menor custo, dos compósitos carbono - carbono devido à grande produção e intensa competição, o que reduz gradualmente o seu custo. Estes freios são usados também em Fórmula I, nesta aplicação podem durar no mínimo uma corrida,

não superaquecem, fornecem excelente nível de desgaste e uma frenagem macia. SMITH, (1993) e YEN & ISHIHARA, (1994).

2.8.1 Desgaste do Elemento de Fricção

O sistema de freio de veículos é composto, pelo sistema de comandos hidro-pneumático ou pneumático, e o sistema fricção que consiste de um tambor ou um disco de ferro fundido ou aço, que diferem em tamanho e configuração de acordo com a aplicação, um par de guarnições ou sapatas dependendo do caso, e uma pinça conhecida como "cáliper" a qual tem a função de assegurar e pressionar as guarnições contra o disco

Quando o material de fricção desliza sobre a superfície do disco a rugosidade superficial do material diminui com o tempo, até atingir um valor constante devido às mudanças ocorridas na interface. Durante este período de transição o coeficiente de fricção torna-se bastante variável, do mesmo modo, a taxa de desgaste do material de fricção diminui continuamente até alcançar um valor constante, quando isto ocorre, filmes de fricção bastante contínuos e uniformes são encontrados nas superfícies. HAWTHORNE, (1991), SIH & SKUDRA, (1985).

Quando os filmes de fricção são estáveis o nível de fricção alcançado é baixo assim como as taxas de desgaste as quais podem ser mantidas em várias temperaturas, desde que o filme não seja destruído. JACKO *et ali*, (1989).

A formação do filme e sua estabilidade está relacionada com a facilidade de compactação dos fragmentos de desgaste e sua integridade, a qual dependerá da química do compósito, assim como da resistência da ligação coesiva no filme, e da resistência da ligação adesiva entre o filme e a superfície deslizante. Na interface deslizante, o filme de fricção é continuamente formado e cisalhado, e, quando a ação cisalhante sobrepõe a resistência de ligação coesiva, o filme quebrará e irá aderir às duas superfícies.

CAPITULO III.- MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente o trabalho teve o objetivo de analisar o comportamento da fibra de PANOX, precursora da fibra de carbono, após a etapa de estabilização oxidativa, onde a mesma apresenta boas propriedades térmicas, assim como criar novas alternativas para a indústria de materiais de atrito, na busca de compósitos de alto desempenho.

Os corpos de prova foram produzidos segundo os métodos e processos utilizados pelas indústrias de materiais de atrito. Adotou-se o modelo geométrico da pastilha de freio N-209 utilizada em veículos VW Gol 1.6, tomando como referencial a grande produção deste tipo de peça.

3.- MATERIAIS.

A pesquisa foi orientada na busca de informações a respeito dos materiais mais utilizados e com melhores resultados, assim como levou-se em consideração o custo de cada um deles, e sua contribuição na formulação, com vista a obter um compósito economicamente viável.

3.1 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS USADOS

3.1.1 Fibra de PANOX.

A fibra de PANOX foi fornecida pelo Centro Técnico Aeroespacial (CTA), em cabos de 320 000 filamentos.

Neste trabalho a fibra foi utilizada sem tratamento adicional, pois se desejava obter o menor custo de produção possível com o objetivo de fabricar guarnições com características similares às industriais. A seguir, na tabela 3.1 mostramos as especificações técnicas do filamento de PANOX conforme informações da CTA.

Tabela 3.1: Especificações técnicas do filamento de PANOX sem tratamento de superfície

Especificações	Unidade	Valor
Módulo de Elasticidade	GPa	7,5
Resistência a tração	GPa	1,22
Elongação máxima a seco	%	23,3
Elongação máxima úmida	%	24,7
Massa específica	g/cm ³	1,35

3.1.2 Polpa de Aramida

A polpa de aramida foi fornecida pela Companhia Brasileira de Equipamento (COBREQ), e obtida a partir da fibra de aramida cuja designação química é poliparafenilene tereftalamida. O produto na forma de polpa é composto de curtas fibras fibriladas.

Na tabela 3.2 mostramos as características técnicas da polpa de aramida.

Tabela 3.2: Características Técnicas da Polpa de Aramida.

Características	Unidade	Faixa Limite
Densidade Aparente	g/cm ³	20.0-50.0
Volume Aparente	cm ³	20.0-40.0
Perda	%	max 20.0
Peso Específico	dina/cm ³	1.0-1.4
Umidade	%	max 10.0
Vida Útil	Meses	12
Área específica de superfície	m ² /g	6±1
Conteúdo de Umidade	%	6±2
Conteúdo final	%	0.5±0.2

3.1.3 Resina Fenólica.

A resina fenólica utilizada foi a F40-H09 oferecida pela empresa Schenectady Brasil LTDA recomendada para uso em materiais de fricção. Estas resinas são fornecidas prontas para ser consumidas, as características são mostradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 : Características técnicas da resina fenólica

Características	Unidades	Faixa Limite
Análise Químico		
Hexamina	%	3.5-10.0
Flow	Mm	30-50
Tempo de Cura	Seg	30-60
Densidade Aparente	g/cm ³	6.2-6.5
Volume Aparente	Ml/g	2.2-4.0
Granulometria		
Malha 100 abertura 0.149 _{mm}	%	max 1.5
Malha 200 Abertura 0.074 _{mm}		max 4.5
Peso específico	g/cm ³	1.1-1.4
Ponto de Fusão	°C	71-91
Umidade	%	max 2.00
Vida Útil	Meses	6

3.1.4 Aditivos.

Com o objetivo de proporcionar diferentes propriedades ao material tais como: resistência mecânica, resistência a fricção, ao impacto, estabilidade dimensional etc, foram adicionados diferentes aditivos até se obter uma formulação, que reunisse as características similares do produto comercial. Neste caso foram considerados os resultados obtidos nos trabalhos anteriores. AMICO, (1996), assim como sugestões dadas pelos especialistas na área de materiais de fricção, que já vem utilizando estes materiais com grande sucesso em suas formulações.

3.1.4.1 Alumina.

Considerada um elemento modificador de fricção, pelo fato de constituir num forte abrasivo necessário para garantir as propriedades abrasivas que requer o compósito, como se mostra na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Características Técnicas da Alumina Calcinada.

Características	Unidade	Faixa Limite
Análises Químicas	%	
Al ₂ O ₃		98.30
Fe		0.11
Na		1.15
Si		0.50
Densidade Aparente	g/cm ³	0.40-9
Volume Aparente	ml/g	1.1-2.5
Granulometria	%	
Malha 200 - Abertura 0.025 _{mm}		max-4.0
Peso Específico	dina/cm ³	2.7-4.7
Umidade	%	max-10.00
Vida Útil	Meses	12

Neste caso, só utilizamos alumina calcinada para evitar a introdução de umidade no compósito, e assim, obter o efeito desejado.

3.1.4.2 Grafite.

Este componente atua como agente modificador da fricção na formulação, dá estabilidade dimensional, não permitindo alterações volumétricas. Neste caso se utilizou Grafite Sintético 98% fornecido pela COBREQ, cujas características técnicas aparecem na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Características Técnicas do Grafite.

Características	Unidade	Faixa Limite
Carbono	%	min-98.0
Cinzas	%	max-2.00
Densidade Aparente	g/cm ³	0.7-0.9
Volume Aparente	ml/g	1.2-1.4
Granulometria	%	
Malha 0.30 Abertura 0.60mm		max-1.00
Malha 0.60 Abertura 0.25mm		45.0-90.0
Malha 0.80 Abertura 0.177mm		5.0-40.0
Malha Fundo Abertura 0.00mm		max-15.00
Peso Específico	dina/cm ³	1.6-2.2
Umidade	%	max-0.50
Vida Útil	Meses	12

3.1.4.3 Barita.

Este material foi utilizado como carga mineral na formulação, com a finalidade de fornecer ao material de atrito resistência, dureza, aumento do volume, evitando assim a formação de trincas, cujas características mostramos a seguir na tabela 3.6.

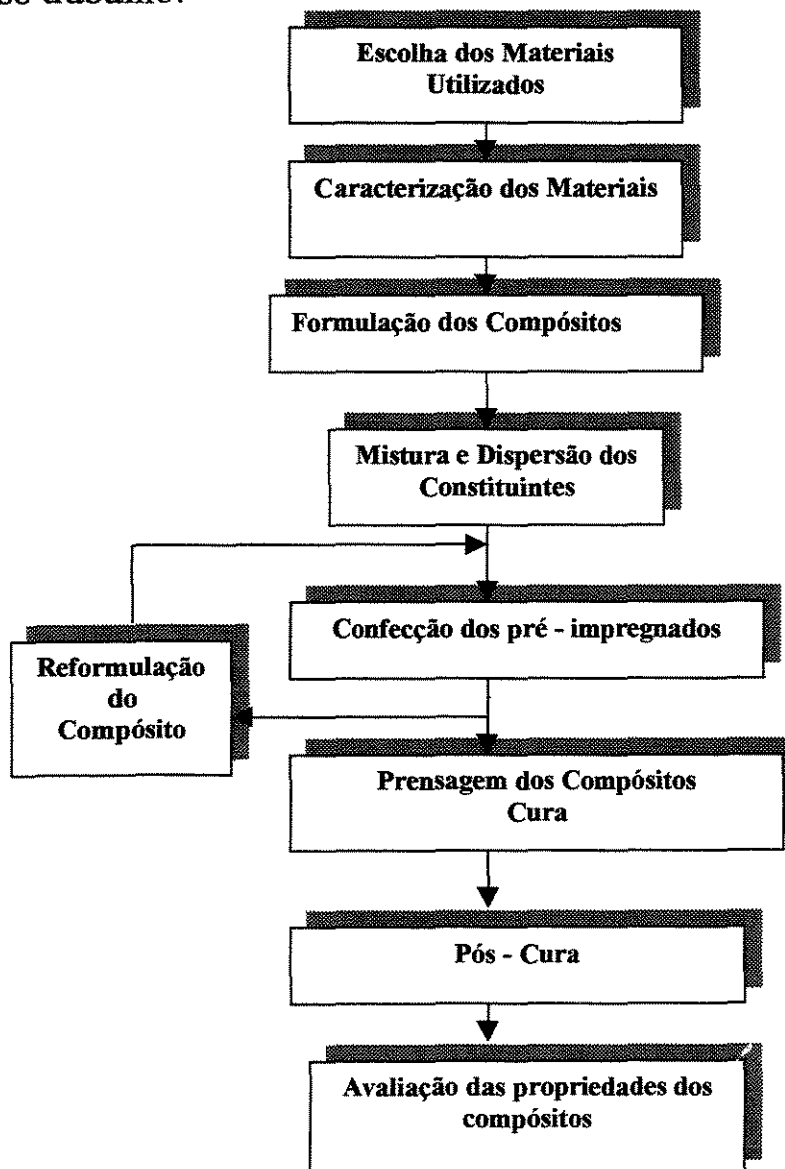
Tabela 3.6: Características Técnicas da Barita

Características	Unidade	Faixa Limite
Análise Química	%	
Al ₂ O ₃		4.0-6.0
Fe ₂ O ₃		4.0-6.0
BaSO ₄		min-92.0
SiO ₂		max-6.0
Densidade Aparente	g/ml	0.6-1.6
Volume Aparente	ml/g	0.6-1.4
Granulometria	%	
Malha 325 Abertura 0.045mm		max-5.0
Perda	%	max-1.00
Peso Específico	g/cm ³	3.0-5.0
Umidade	%	max-1.0
PH Típico	-	5.90
Vida Útil	Meses	12

3.2 METODOS

Como mostra o fluxograma da figura primeiramente foi analisado todo o material a ser utilizado, depois se procedeu a preparação do compósito e a realização das diferentes etapas do processo de produção dos corpos de prova, até chegar a obtenção da guarnição de forma pronta para ser testada.

Apresentamos a seguir, as diferentes etapas de desenvolvimento do nosso trabalho:



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1. Caracterização da Fibra de PANOX e Polpa de Aramida

Tanto a fibra de PANOX quanto a polpa de aramida foram caracterizadas mediante a realização dos seguintes ensaios:

- Teor de Umidade
- Análises de Termogravimetria.
- Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Horizontal Total Atenuada (FTIR-HATR).
- Microscopia Eletrônica de Varredura.

Optou-se por utilizar polpa de aramida e não a fibra, para garantir economia de tempo no processo de mistura e uma melhor distribuição dentro do compósito levando-se em consideração sua grande área superficial.

Os análises térmicos foram realizados no laboratório de materiais pertencente ao Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP.

3.3.1.1 Teor de Umidade.

Com objetivo de quantificar os possíveis voláteis presentes, foi feito uma secagem das fibras de PANOX e da polpa durante uma hora na faixa de temperatura de 100 a 140°C na estufa FABBER PRIMAR termo estabilizada com sistema de exaustão.

3.3.1.2 Análises de Termogravimetria (TGA).

Este ensaio foi realizado com objetivo de acompanhar a variação de massa da fibra em relação a temperatura, em atmosfera de Nitrogênio e sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. Utilizou-se uma amostra de 20.6986 mg de PANOX e 19.6994 mg de polpa de aramida, a qual foi submetida ao ensaio num analisador térmico- SDT 2960 da *TA Instruments*, que é composto por uma balança sensível de registro contínuo colocada dentro do forno com aquecimento programado e bem controlado.

3.3.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Horizontal Total Atenuada (FTIR-HATR).

Neste caso como ambas fibras são materiais opacos, o que dificulta a observação por IR de transmissão, por tanto, utilizou-se a técnica de Reflectância Horizontal Total Atenuada para se obter a identificação de grupos químicos na superfície.

Esta técnica é baseada na interpretação do espectro, que surge como resultado da radiação infravermelha, refletida na interface entre o prisma e da amostra, neste caso a radiação incidente propaga-se através do prisma sofrendo múltiplas reflexões consecutivas .

Para este ensaio foi usado o Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIE), marca Perkin-Elmer, modelo "Espectrum 2000".

As amostras foram analisadas na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} com 16 varreduras.

Nesta técnica a radiação penetra apenas alguns microns na amostra fornecendo o espectro da superfície da fibra.

3.3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Com o objetivo de conhecer a morfologia das fibras e também observar a sua orientação, sua estrutura longitudinal e transversal, foi realizado este ensaio no qual utilizou-se o equipamento Electron Probe Microanalyser JOEL, modelo JXA-840^A do Departamento de Materiais na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

Neste caso, as fibras passaram por um processo de metalização com ouro, no qual utilizou-se a técnica de “sputtering” no equipamento SCD-050 da BALZER, atingindo uma camada de 250 Å

3.3.2 Caracterização da Resina Fenólica.

Foi feito um estudo térmico da resina para averiguação de uma possível mudança de alguma das propriedades físicas ou químicas, com a variação de temperatura ou de tempo; apesar do boletim técnico que garante seu uso de forma industrial. que é apresentado no capítulo II.

Foram realizados os seguintes ensaios as resinas:

3.3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Este ensaio foi realizado com o objetivo de estudar o pico exotérmico de cura da resina, ou seja, calor, ou entalpia associada com a transição e a faixa de temperatura onde ocorre este fenômeno, assim como possibilitar a comparação deste ensaio com os resultados do DSC do compósito curado e pós-curado, para isto foi utilizado o equipamento DSC 2920 da *TA Instrument* composto por um forno de temperatura controlada e programável, que contém um porta- amostra e um porta- referência com medidores de temperatura independentes.

3.3.2.2 Análises de Termogravimetria (TGA).

Neste caso o objetivo é medir a variação de massa da resina (Δm) e a temperatura onde esta ocorreu, conforme foi descrito anteriormente no caso das fibras.

3.4 FORMULAÇÃO DO COMPÓSITO

Em pesquisas realizadas anteriormente AMICO, (1996) se utilizou-se um percentual de fibra entre 15,80 e 61,55 %. A indústria utiliza de 10 até 25 %. Em nosso caso, levando-se em consideração o alto custo de cada uma das fibras, e que um elevado consumo das mesmas nos compósitos, afetaria o custo total das guarnições, e considerando-se as referências práticas adquiridas através de experimentos realizados na indústria durante longos períodos de tempo, e aceito no meio de fabricantes de materiais de fricção, optou-se por utilizar:

10% de Fibra de PANOX e polpa de aramida

10% de Resina Fenólica.

15% de Aditivos: Alumina e Grafite.

65-80% de Carga Mineral: Barita.

10 % de fibras representa o mínimo recomendável segundo os fabricantes de materiais de fricção.

No caso de utilizar uma quantidade maior de fibra, haveria uma elevação considerável do custo final da formulação, por outro lado, a adição de outro tipo de fibra mais barato seria uma variável a mais a ser considerada e conseqüentemente avaliada.

Baseado no referencial de manutenção da quantidade de fibra e resina, se alterou-se a concentração dos aditivos, para avaliação do desempenho comparativo em cada caso.

Primeiramente foram realizadas quatro formulações, levando-se em consideração as possíveis combinações julgadas suficientes, mantendo-se o percentual de fibra de Pan oxidada e alterando as quantidades de carga mineral e aditivos, com objetivo de conhecer o aporte de cada um deles nas propriedades do compósito. Como se demonstra na Tabela 3.7. Considerou-se na formulação dos compósitos, 15% dos aditivos e o restante de carga mineral até chegar ao peso de 5 Kg, correspondendo esta quantidade a massa mínima a ser processada no misturador usado.

Tabela 3.7: Formulações feitas com fibra de PANOX.

Formulação	Resina Fenólica		Fibra de PANOX		Carga Mineral Barita		Lubrificante Gráfico		Abrasivo Alumina	
	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g
I	10	500	10	500	80	4000	-	-	-	-
II	10	500	10	500	65	3250	15	750	-	-
III	10	500	10	500	65	3250	-	-	15	750
IV	10	500	10	500	65	3250	7,5	375	7,5	375

Na formulação do compósito foram envolvidas várias etapas, as quais denominamos a seguir com letra maiúsculas para melhor compressão:

- Etapa A: Corresponde à mistura dos diferentes materiais.
- Etapa B: Corresponde a prensagem do material em forma cru, e obtenção do pré - impregnado.
- Etapa C :Corresponde a prensagem a quente do material
- Etapa D: Corresponde a cura do material até uma temperatura de 240°C por 3 horas.
- Etapa E: Corresponde a pôs - cura do material em 240°C por 6 horas

3.4.1 Etapa A: Mistura e Dispersão

Nesta etapa se procedeu à realização da mistura e dispersão dos diferentes materiais do compósito. Primeiramente calculou-se o peso de cada um deles como mostra a tabela 1, após, levado a um Misturador Horizontal Intensivo com uma capacidade de até 20 kg, que foi acoplado a um

intensificador (motor), que tritura as fibras e garante uma melhor distribuição dos constituintes.

Antes de se obter a primeira formulação pronta para a prensagem, realizaram-se vários testes de mistura, com o objetivo de se conhecer o tempo necessário para a obtenção de um bom resultado.

O tempo de mistura foi o mesmo para cada uma das formulações. Primeiramente coloca-se a fibra de PANOX e a Barita no misturador, por 20 minutos para garantir a quebra da fibra e sua dispersão. Continuando, adicionou-se a resina por um tempo de 10 minutos, para que não houvesse o espalhamento da mesma nas paredes do tambor, depois a alumina e por último o grafite (dependendo do caso), decorrido um total de 40 minutos, tempo suficiente para obtenção de uma boa mistura.

Uma vez obtidas todas as misturas dos diferentes compósitos mediu-se a densidade relativa atendendo as especificações da norma. ABNT NBR 5544, possibilitando o conhecimento de sua massa específica.

3.4.2 Etapa B: Confeccção dos Pré - Impregnados

Uma vez obtido o compósito misturado, passou-se para a etapa de confecção dos pré impregnados, obtidos pelo método de prensagem a frio. Foram preenchidas cavidades do molde com a geometria da guarnição, e se aplicava uma pressão de 150 Kg/cm^2 por 5 segundos, a temperatura ambiente. Primeiramente se calculava o massa da guarnição para cada

formulação, tomando-se como base a densidade e a massa da guarnição comercial.

Nesta etapa foi utilizada uma prensa hidráulica de 200 kg/cm² de pressão.

3.4.2.1 Cálculo do peso da pastilha

Cada guarnição de freio tem uma massa específica que é determinado pela sua geometria, espessura e finalidade de uso. Em nosso caso, os corpos de prova foram feitos atendendo às características da pastilha industrial N 209 (COBREQ) que apresenta as seguintes propriedades:

- Massa específica- 0.53.g/cm³
- Peso da mistura a serem prensada - 145g
- Volume do molde 52 cm³.
- Área da pastilha de 37 cm².
- Altura da pastilha 14,3 mm

Com estes dados, e conhecendo a massa específica de cada uma das nossas formulações, calculamos o peso das nossas guarnições, atendendo a seguinte equação;

$$M=V * D_f \quad (3.1)$$

onde:

M = Massa do compósito.

V = Volume do molde.

D_f = Massa específica do compósito

3.4.3 Etapa C: Reformulação dos Compósitos.

Uma vez obtidas as misturas correspondentes às formulações anteriores passou-se ao processo de prensagem a frio do material, processo este que não foi possível concluir por falta de compactação e aglutinação dos diferentes constituintes. Os compósitos formulados com 10% de PANOX não conseguiam formar o pré -impregnado, por tanto ficamos impossibilitados de continuar com as etapas posteriores do processo.

Diante desta situação, a formulação dos compósitos foi modificada com a adição de 2% de polpa de aramida e diminuição do percentual de PANOX para 8%, procurando-se obter, com a introdução da aramida, um maior volume e melhor aglutinação, dada a sua baixa densidade, grande área de superfície e suas excelentes propriedades, as quais lhe conferem uma posição de destaque na confecção de materiais avançados de fricção.

Com o objetivo de ter uma maior informação á respeito ao comportamento da mistura das duas fibras, assim como poder comparar os resultados de cada uma em separado, foram formulados mais 7 compósitos como mostra a Tabela 3.8.

Foram feitas mais 4 formulações utilizando só polpa de aramida, buscando-se subsídios suficientes na tomada de novas decisões

Tabela 3.8 : Compósitos com Fibra de PANOX e Polpa de Twaron.

Formulações	Resinas Fenolicas		PAN (Fibras)		Fibra de Aramida		Carga Mineral (Barita)		Lubrificante (grafito)		Abrasivo (Al ₂ O ₃)	
	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
I*	10	500	8	400	2	100	80	4000	-	-	-	-
II*	10	500	8	400	2	100	65	3250	15	750	-	-
III*	10	500	8	400	2	100	65	3250	-	-	15	750
IV*	10	500	8	400	2	100	65	3250	7,5	375	7,5	375
V	10	500	-	-	10	500	80	4000	-	-	-	-
VI	10	500	5	250	5	250	80	4000	-	-	-	-
VII	10	500	7	350	3	150	80	4000	-	-	-	-
VIII	10	500	3	150	7	350	80	4000	-	-	-	-
IX	10	500	-	-	10	500	65	3250	15	750	-	-
X	10	500	-	-	10	500	65	3250	-	-	15	750
XI	10	500	-	-	10	500	65	3250	7,5	375	7,5	375

% por peso

Um dado relevante, é que nas formulações que aparecem na Tabela 3.8, a massa das guarnições calculadas pela Equação 3.1, não correspondia com a quantidade prática necessária para confeccionar os préimpregnados. No caso das formulações I*, II*, II*, IV*, era necessário tirar parte do material, pois a guarnição moldada em verde excedia o tamanho padrão. No caso das formulações V, VIII, IX, X, XI, foi preciso adicionar maior quantidade de material que o calculado para preencher o molde e atingir o tamanho desejado.

Em continuação mostramos o recalculo feito na quantidade de matéria para cada caso.

Tabela 3.9: Cálculo do peso da Pastilha

Formula	Densidade	Peso Calculado	Peso Real
	g/cm ³	(g)	(g)
I	0.70	191	150
II	0.61	166	140
III	0.67	183	150
IV	0.68	186	150
V	0.24	66	120
VI	0.45	123	123
VII	0.47	129	129
VIII	0.31	85	110
IX	0.26	71	120
X	0.23	63	126
XI	0.22	61	122

3.4.4 Etapa D: Prensagem dos Compósitos (Cura)

Uma vez obtido o pré - impregnado procede-se a prensagem a quente da mesma, numa prensa hidráulica com aquecimento. A prensa é composta de 4 níveis, sendo que cada nível tem capacidade para 18 peças, nas quais se prensam 72 guarnições por ciclos. A prensa tem capacidade para efetuar de 7 a 8 ciclos por hora em uma faixa de temperatura de 125 a 135 °C, a uma pressão de 400 a 500 Kg/cm².

As guarnições recém moldadas em verde foram colocadas numa plaqueta consistente, um molde de aço inoxidável com 6 cavidades, onde se coloca uma placa também de aço chamada chapa ou contra - pastilha, que vai formar parte da guarnição terminada .

Uma vez colocada a chapa e a pré - pastilha na plaqueta, esta última é colocada dentro da prensa e inicia-se o ciclo de prensagem por um espaço de tempo de 6 minutos, a uma temperatura de 128 °C e 450 Kg/cm² de pressão, com um período intermediário de desgasificação de 2 segundos, onde a pressão é aliviada até zero, garantindo a saída dos gases, evitando-se a formação de bolhas nas peças, e logo voltando a atingir o valor de pressão anterior, período no qual ocorre um razoável grau de cura, tornando o material rígido.

O controle de temperatura foi feito com um termômetro Laser.

3.4.5 Etapa E: Pós - Cura dos Compósitos.

Uma vez obtida a guarnição, há a necessidade de um processo de pós – cura para que se garanta toda a reticulação da resina, assim como a dilatação dos metais presentes. O material prensado foi colocado num forno estacionário, com temperatura controlada por seis horas. Nas primeiras três horas, os compósitos curados atingiram valores graduais de temperatura, até chegar a 240°C. Uma vez alcançado este valor, permaneciam mais três horas nesta temperatura para garantir a cura total da resina e a aglutinação de todo o material.

3.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS.

Para realizar a avaliação das propriedades dos compósitos foram considerados os testes de avaliação que realiza a industria fabricantes de freios, e foram realizados os seguintes ensaios:

- Densidade Relativa dos compósitos
- Resistência ao Cisalhamento
- Dureza Gogan.
- Determinação do coeficiente de atrito pelo método Krauss.
- Avaliação das características de desgaste e agressividade.

Também foram feitos ensaios de Microscopia Eletrónica de Varredura (MEV) em alguns compósitos, para analisar a forma de distribuição de cada um dos constituintes e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) com

objetivo de se avaliar a necessidade da pós cura assim como ter uma estimativa do tempo mínimo necessário para a ocorrência deste processo.

3.5.1 Fundamentos dos Métodos

3.5.1.1 Dureza

Foi realizada a determinação da dureza "Gogan" segundo a norma ABNT NBR 5520. Esta norma descreve o método para determinação da dureza "Gogan" de materiais de fricção para guarnições de freios, utilizadas em veículos rodoviários, tratores e veículos similares.

A medição da dureza é um ensaio não destrutivo para medir a compressibilidade do material, onde o penetrador causa mínima deformação superficial. O método é utilizado como meio de verificação no controle da qualidade da consistência de formulações e processamento do material de fricção.

A dureza "Gogan" nada demonstra sobre as características operacionais e varia com a formulação, curvatura e espessura do material.

A dureza de materiais de fricção feitos com pó metálicos sinterizados é geralmente determinada com equipamento de dureza superficial do tipo Rokwell, na indústria não se utiliza este método e sim o "Gogan" visando economia de tempo na realização do ensaio.

Neste caso se utiliza o durômetro de leitura "Gogan", modelo 911 , da COBREQ.

3.5.1.2 Densidade Relativa

Na determinação da densidade relativa para Guarnições de Embreagem e do Freio, foi utilizada a norma ABNT NBR 5544. Para isto se tomou uma amostra de cada uma das misturas correspondente a cada compósito.

3.5.1.3 Resistência ao Cisalhamento.

Este ensaio foi feito pela norma ABNT NBR 5537, Guarnições do Freio. Determinação da resistência ao cisalhamento de materiais de fricção.

Esta norma prescreve o método para a determinação da resistência ao cisalhamento (esforço de tensão) de materiais de fricção do freio utilizadas em veículos rodoviários

Neste caso a força de cisalhamento é a força exercida contra o corpo de prova que causa cisalhamento e a resistência e a relação entre esta força e a respectiva área sob tensão.

3.5.1.4 Determinação do Coeficiente de Atrito pelo método Krauss

Para a realização do ensaios Krauss foi seguida a norma ABNT NBR 6143, Pastilhas de Freio a Disco Determinação do Atrito e Desgaste Através da Bancada de Ensaio Krauss, esta norma não estabelece limites só define o método a seguir. O ensaio corresponde a 10 ciclos; em cada ciclo se realizam 10 aplicações de freio (freadas) de 5 segundos, com intervalos 10 segundos. com freio aliviado.

Deste ensaio podem se obter os seguintes dados:

- Coeficiente de atrito médio (μ_m): calculado, fazendo-se a média aritmética dos valores deste coeficiente após 1 segundo de aplicação na primeira freada dos ciclos 3, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.
- Coeficiente de atrito a frio (μ_f): tomando na primeira freada do quarto ciclo, iniciado em temperatura inferior a 50 °C.
- Coeficiente de atrito mínimo (μ_{min}): correspondente ao menor valor obtido do terceiro ao décimo ciclo, em qualquer freada.
- Coeficiente de atrito máximo (μ_{max}): correspondente ao maior valor obtido do terceiro ao décimo ciclo, em qualquer freada.
- Desgaste em espessura: perda de espessura das pastilhas (mm).
- Desgaste em massa: perda de massa das pastilhas.

Para a realização deste ensaio se utilizou a seguinte instrumentação:

- Máquina Krauss.
- Sistema de aquisição de dados

A máquina Krauss é composta por um motor de 25A de corrente contínua (C.C.) com velocidade controlada através de um conversor de CA/CC. A máquina consta de uma caixa de engrenagem, acoplamentos, torquímetros e conjunto caliper (pinça), disco de freio e cilindro de pressão (pistão ou embolo). Este conjunto de pinça e disco pode ser trocado conforme a necessidade de outros modelos de pastilha.

Sistema de aquisição de dados: todos os ensaios são monitorados por um sistema de aquisição do tipo Data Acquisitions HP 3852. Ao qual esta

acoplado a um microcomputador HP 486, onde um programa específico interpreta e processa os dados vindos da máquina Krauss.

Foram feitas várias calibrações no sistema com objetivo de comprovar o estado dos equipamentos, sistema pneumático, sistema de ar comprimido assim como o sistema de aquisição de dados, se realizou a checagem das sinais dos diferentes aparelhos e as ligações entre os cabos.

Estas calibrações nos dão uma medida de confiança e precisão dos instrumentos utilizados

Com a realização deste ensaio obtemos o coeficiente de atrito(μ) de cada uma das guarnições testadas, conhecendo que :

$$\mu = \text{Força de atrito} / \text{Força normal}$$

$$\text{Força atrito} = \text{Torque} / \text{Raio efetivo}$$

Em nosso caso calibramos o torque e a força normal. Para calibração da força normal se utilizou uma ponte condicionadora e amplificadora de sinais marca *MEASUREMENT GROUP* modelo 2110 A. Condicionadora porque filtra a sinal e amplificadora por a capacidade de amplificar X vezes para facilitar a leitura, também foi utilizada uma célula de carga marca *SENSOTEC*.

Para a calibração do torque foi usado o torquímetro marca *SHIMMELSTEIN Co*, modelo 9-02T (4-3) com uma capacidade de 4000 lbs.,

e uma ponte condicionadora e amplificadora de 1 canal marca *PHILLIPS* modelo PR 9308.

3.6 PROCEDIMENTO DO ENSAIO

As pastilhas analisadas foram furadas e após pesadas e medidas se colocou um termopar, conforme a norma Krauss, o qual mede a temperatura que atinge no momento da frenagem, se marcarão os pontos de medição de desgaste o qual foi medido com micrômetro.

A leitura da temperatura foi feita através de uma ponte específica para esse fim marca *SENSOTEC*, modelo 060315205-AS 10D.

Se procedeu a escolha da pinça (cáliper) o qual tem a função de manter unida as pastilhas contra o disco, esta peça é específica para cada tipo de carro, além de mudar também de acordo com o tipo de disco seja ventilado ou sólido.

Uma vez colocada a pinça e as correspondentes guarnições, se faz o "sangramento" do sistema hidráulico que consiste em tirar possíveis bolhas de ar do circuito de óleo, esta operação é feita durante 15 minutos

Uma vez o sistema esteja a pronto se realiza o ensaio Krauss com um par de pastilhas comerciais para comprovar o estado geral do sistema.

A continuação apresentamos as variáveis do sistema que foram levadas em consideração:

Velocidade = 660 ± 10 RPM

Força Normal = 130 Kgf/m

Pressão na linha = 1,65 bar.

Segundo a norma os ensaios Krauss devem ser executados com uma pressão de 274 Kgf/m, em nosso caso específico se tratava de um material com comportamento de atrito desconhecido pelo que se utilizou-se uma pressão mais baixa para evitar "travamento" do motor.

No calculo do desgaste utilizou-se a norma interna para uso da industria COBREQ K-2/005.

CAPITULO IV.- RESULTADOS E DISCUSÕES

4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS NAS MATÉRIAS PRIMAS.

4.1.1 Teor de Umidade

Fibras de PANOX.

Levando-se em consideração os resultados obtidos em pesquisas anteriores, AMICO, 1996, uma vez excluído os voláteis presentes através de uma secagem, a fibra de PANOX reabsorve facilmente a umidade, caso fosse recolocada em contato com o ambiente. O nosso trabalho mediu o teor de umidade das fibras, para conhecer as características próprias de nosso material.

A secagem das fibras foi feita durante uma hora até chegar a 140 °C, neste caso o teor de umidade foi de 10,13% o que representa uma perda em massa de 4,8105 g do total da amostra que era de 47,4642 g.

Polpa de Aramida.

A polpa de aramida, segundo o fornecedor, apresenta um teor de umidade inferior a 6%, em nosso caso foi de 5,41% o que correspondente a uma perda em peso de 2,3786 g, de um total de 43,9716 g.

4.1.2 Resultados dos Ensaio de Termogravimetria.

A evolução massica das fibras em relação à temperatura e sua taxa de perda foram obtida através deste ensaio.

Fibra de PANOX

Como pode ser observado no gráfico da figura 4.1, inicialmente ocorre uma perda de 11% até a temperatura de 100°C o que coincide com a perda de umidade em massa, que sofre a fibra, neste caso o percentual representa uma perda de 2,276 mg do total analisado (20.6986 mg). A partir da temperatura de 100 °C é observada uma perda de massa que corresponde, a perda de H₂O , C=O , C-O, C-OH na fibra, que chega ao valor de 7% na faixa de 100 a 300°C, a partir deste valor de temperatura e até 500 °C, a perda já atinge 31%, evidenciando uma degradação da fibra.

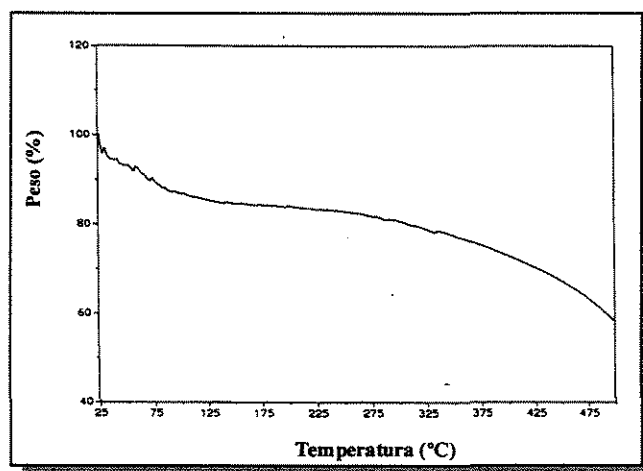


Figura 4.1. Resultados de TGA da fibra de PANOX

Polpa de Aramida.

No gráfico da figura 4.2 a aramida apresenta uma perda inicial de 5% de massa até a temperatura de 100 °C, correspondendo a perda de umidade o qual coincide com o teor de umidade da fibra nesta temperatura.

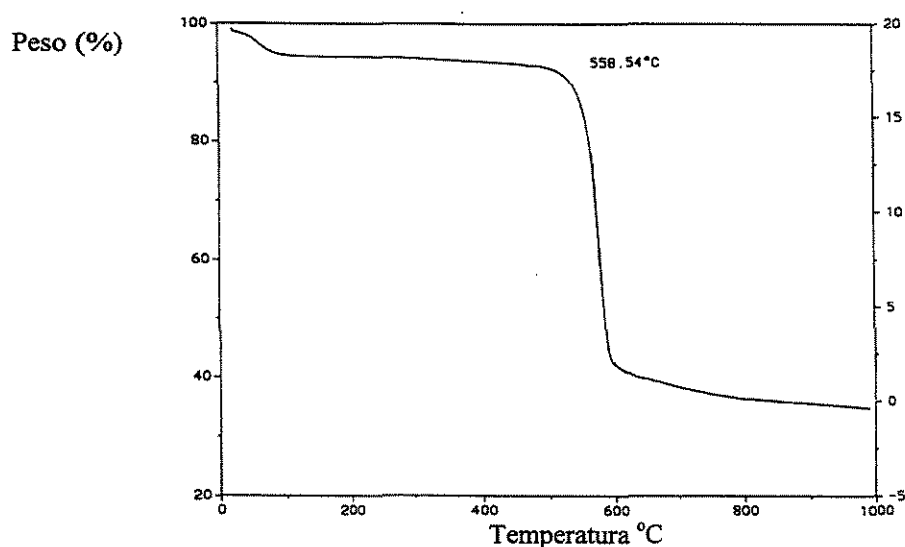


Figura 4.2. Resultado de TGA da Polpa de Aramida.

Esta perda inicial corresponde à eliminação de H_2O . Com aumento da temperatura até o valor de 558 °C é observado uma região

de comportamento estável e lineal, na qual não ocorre perda de massa, a partir dessa temperatura, existe uma mudança acentuada no comportamento. A fibra apresenta uma degradação por fusão e a perda atinge 10,45g que corresponde a 53,03% do peso inicial de 19,6994 mg. Isto indica que o produto se descompõe em suas matérias primas

Resinas Fenólicas.

Segundo mostra o gráfico da figura 4.3, a resina perde 1% do seu peso (21,3905 mg), que corresponde a perda de umidade, a temperatura de 100 °C. A partir daí, começa a ocorrer a reticulação intramolecular e intermolecular, como consequência a perda de H_2O . Até a temperatura de 400 °C a perda é pouco acentuada e chega 8%, a partir deste valor de temperatura

se inicia a pirólise da resina, numa faixa de 140 °C (ou seja de 400 a 540 °C), a perda atinge 25% em relação a massa inicial.

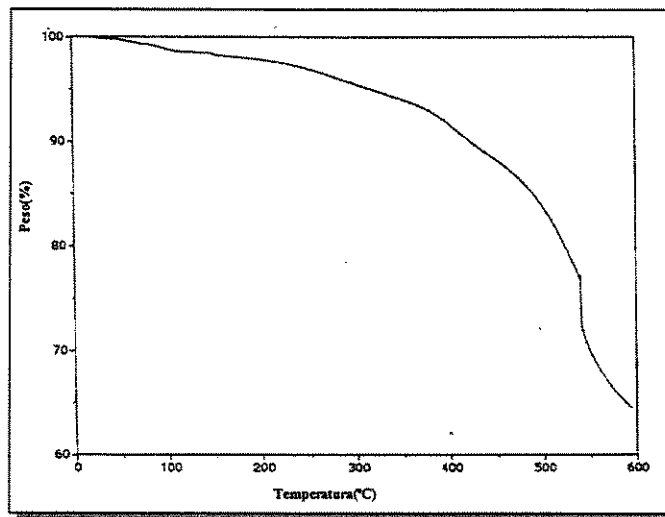


Figura 4.3. Resultado de TGA da Resina Fenólica

4.1.3 Resultados Dos Ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura DSC).

A análise de DSC teve por objetivo o controle da reação de cura da resina e dos compósitos.

Resinas Fenólicas.

Como se observa no gráfico da figura 4.4, a resina apresenta uma perda de massa acentuada nos primeiros 50 °C, a fusão ocorre na temperatura de 87 °C. A partir desse valor de temperatura apresenta-se o pico exotérmico de cura da resina, o qual se estende até 180 °C, por 9 minutos o calor absorvido é de 89,50 J/g.

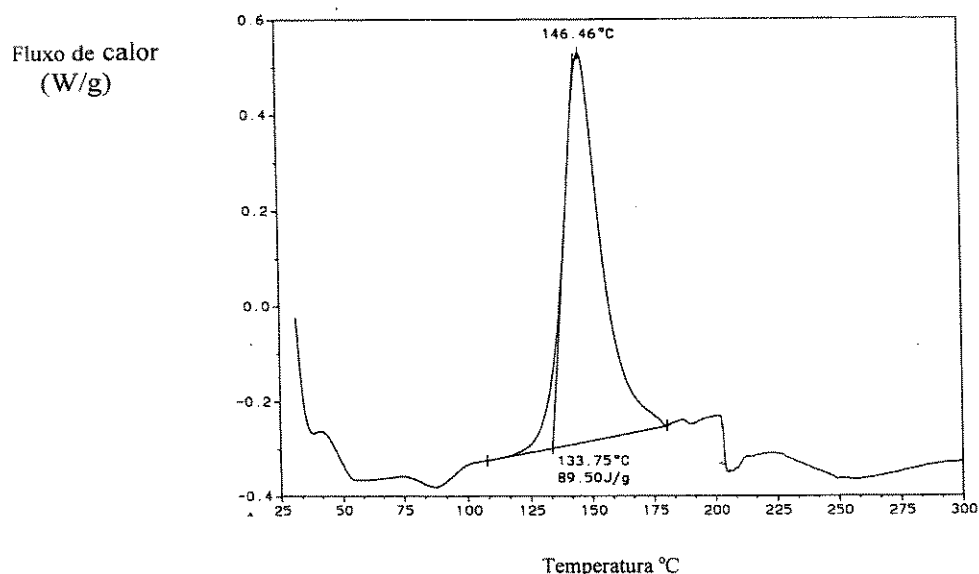


Figura 4.4. Resultado de DSC da resina fenólica

4.1.4 Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Na Fibra de PANOX

Analisando-se a figura 4.5, a fibra de PANOX apresenta boa orientação, grande empacotamento paralelo ao eixo das fibras, as quais são separadas por sulcos, neste caso o volume livre ou espaço vazio entre as fibras é muito menor quando comparada com a fibra de aramida, se observam algumas inclusões entre as fibras, que podem ser devido a defeitos ou impurezas

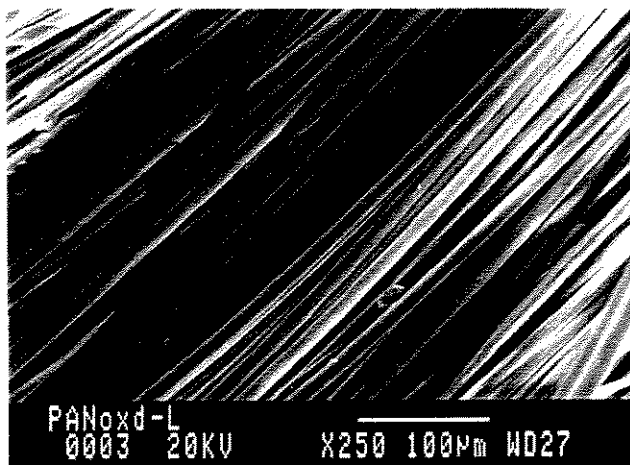


Figura: 4.5. Micrografia longitudinal da fibra da PANOX.

Na Figura 4.6, apresenta-se a micrografia obtida transversalmente à fibra, como pode ser observado são seções circulares bem empacotadas.

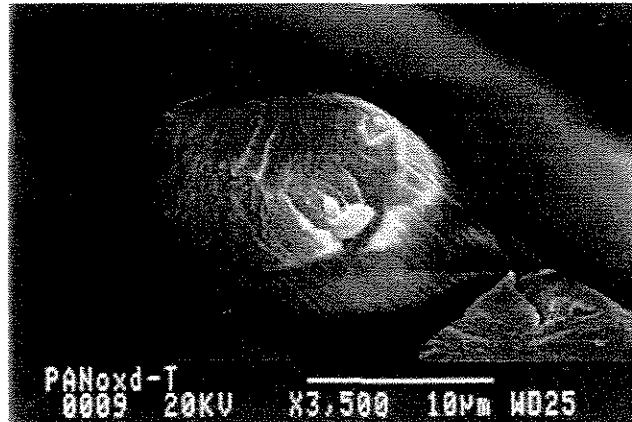


Figura: 4.6. Micrografia transversal da fibra da PANOX.

Na Fibra de Aramida

No caso da aramida, as fibra os feixes se apresentam de forma entre cruzada. Pode observar-se maior volume livre entre as fibras, assim como a presença na superfície de uma estrutura fibrilar, ou seja, pequenas fibras as vezes enroscadas ou em forma de laminaas, as quais são produto da repulsão eletrostática, que vai separando as camadas mais externas dos feixes de fibras.

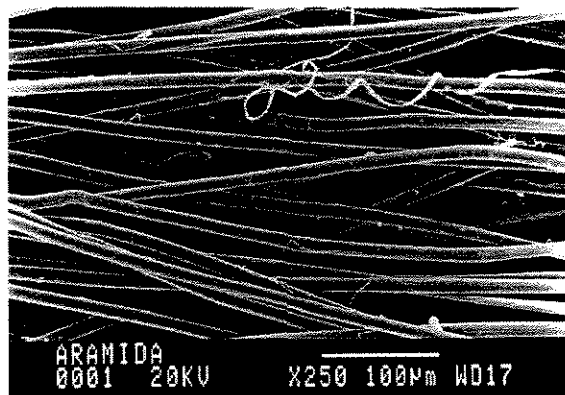


Figura. 4.7. Micrografia longitudinal da fibra de aramida.

Este mesmo fenômeno ocorre quando se realiza um corte na fibra, a energia calorífica oriunda da fricção, propicia a separação das fibras em fibrilas como se mostra na figura 4.8, onde não foi possível lograr obter a micrografia da seção transversal da fibra devido que os filamentos se encontram separados sem seguir um padrão de repetição regular, as seções não são circulares como na fibra de PANOX, apresentando diferentes diâmetros entre si.

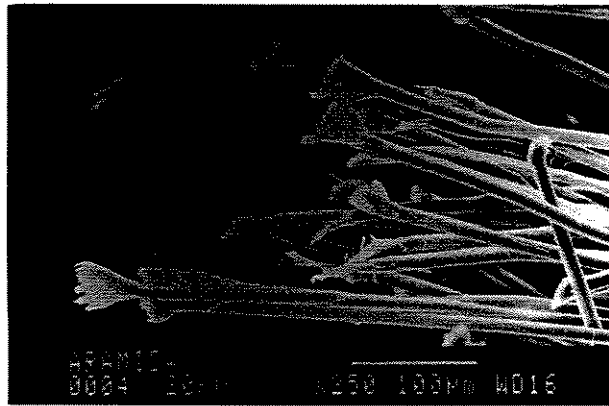


Figura. 4.8: Micrografia de um corte da fibra de aramida

A cadeia polimérica da aramida é altamente conjugada, existe uma grande densidade eletrônica, gerada pelo elétrons que se encontram nos orbitais p , o que dá lugar a grande repulsão eletrostática entre as cadeias do polímero e permite a existência de um maior volume livre entre as fibras.

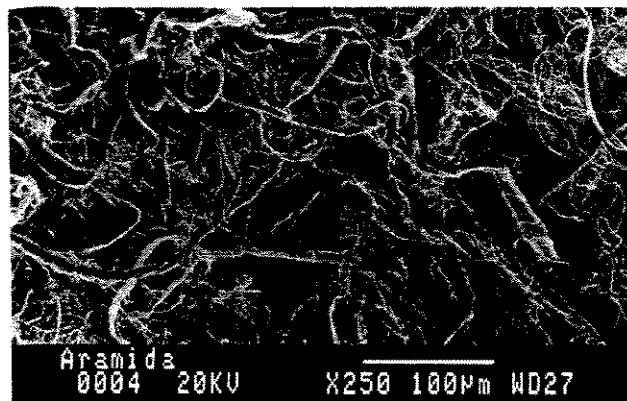


Figura 4.9. Micrografia da polpa de aramida

Como se observa na figura acima, a polpa de aramida se apresenta na forma de retículos fibrosos com diferentes diâmetros nos feixes e diferente volume livre entre estes.

O volume livre é o espaço não ocupado pelas fibras que permite a entrada e saída de qualquer material com menor volume; quando as fibras são combinadas com metais ou substâncias inorgânicas, estes podem penetrar no espaço livres e interatuar com a nuvens eletrônicas.

4.1.5 Resultados do Ensaio de Estroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e HATR.

Os espectros FTIR figura 4.10 e 4.11, mostram as absorções das fibras de PANOX e aramida respectivamente, segundo as técnicas de (HATR).

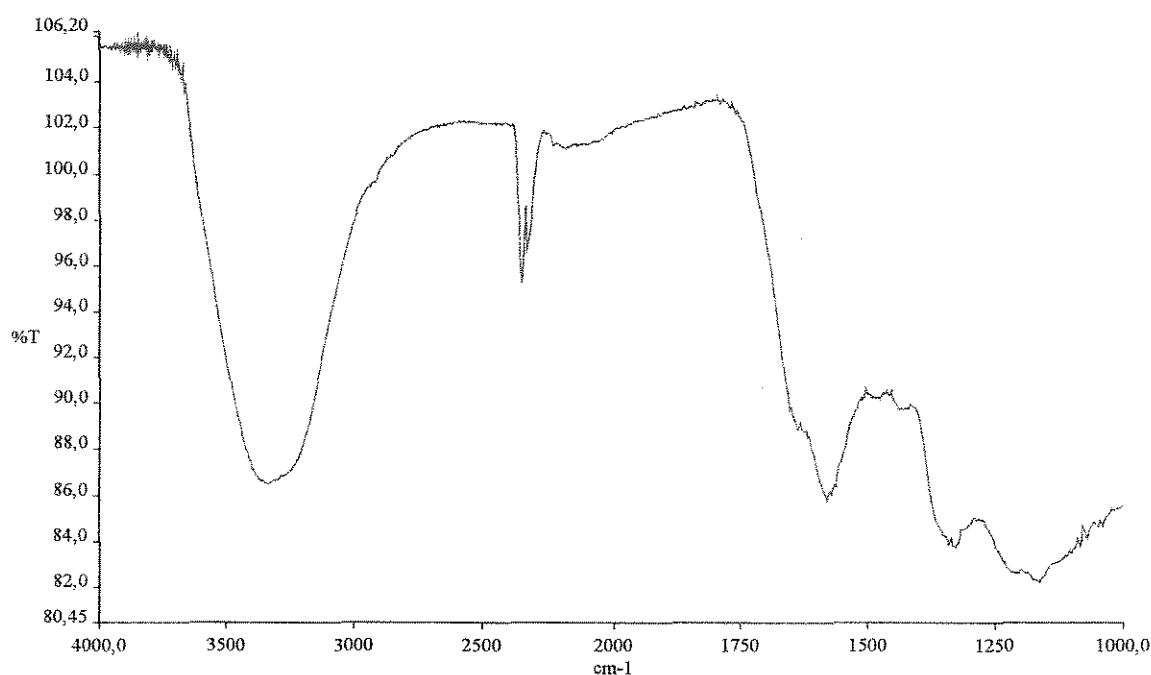


Figura 4.10. Espectro de FTIR-HATR da PANOX.

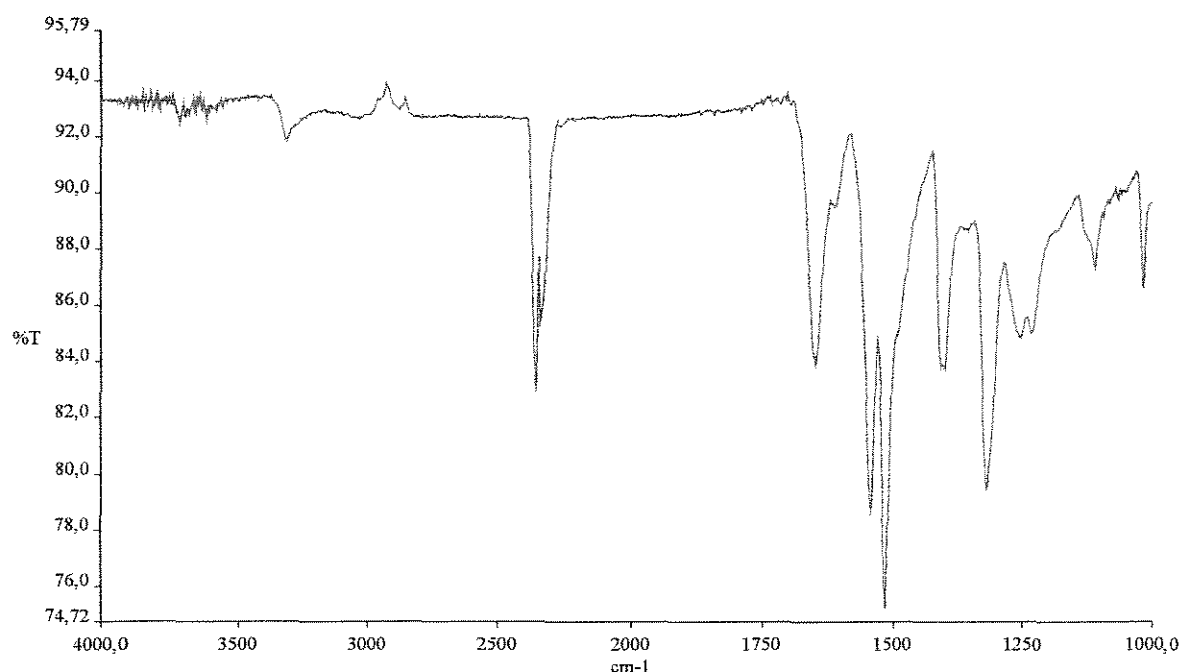


Figura 4.11. Espectro de FTIR-HATR da Aramida

Na figura 4.10 as absorções as principais absorções na fibra de PANOX são as seguintes:

<u>Nº de Onde (cm⁻¹)</u>	<u>Grupo Funcional.</u>
3300	OH
2300	CN
2301	C=O

Dentro do limite de 3500 a 300 cm⁻¹ ficam mascaradas às absorções de grupos OH devido à perda de umidade na PANOX.

Segundo Del ARCO, (1997), a estrutura química da fibra de poliacrilonitrila, quando oxidada, inclui grupos C=C, C=N, OH, NH,

CH, CH₂ e C≡N, estes dois últimos estão presentes em pequenas quantidades.

Na fibra de aramida, como pode ser observada na figura 4.11, a banda que aparece na faixa de 2400-2350 cm⁻¹ corresponde a absorção de CO₂ (dada a não realização do ensaio baixo condições inertes), e as principais absorções podem ser atribuídas como segue:

<u>Nº de Onda (cm⁻¹)</u>	<u>Grupo Funcional.</u>
1680	C=O
1530	C-N
1500	C≡C

Esta ultima correspondente a anel aromático.

4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITOS.

4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura.

A partir deste ensaio, obtivemos uma faixa mais precisa do tempo em que ocorre a cura dos compósitos testados.

O DSC foi feito com os compósitos, tomando amostras de material das pastilhas em cada uma das etapas do processo (B, C, D), que se descreve no capítulo III do presente trabalho.

Na etapa de prensagem a quente onde as pastilhas atingiam a temperatura de 128 °C baixo uma pressão de 200 TN, todas as formulações apresentam um pico exotérmico que na maioria dos casos, se encontra numa faixa de 230 até 240°C como mostra a figura 4.12, o que significa que ainda não foram curados e precisavam de outra etapa adicional (pós cura).

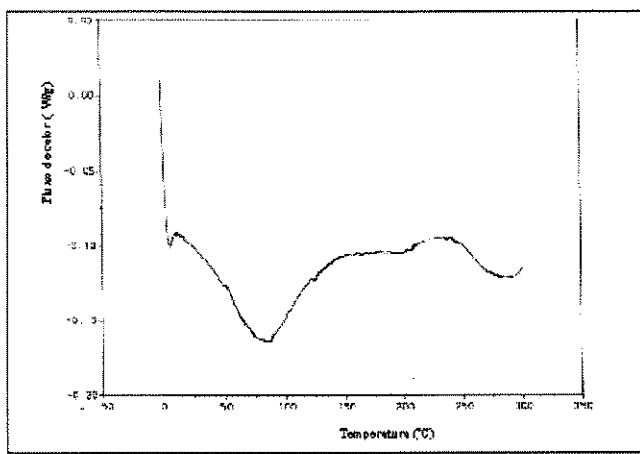
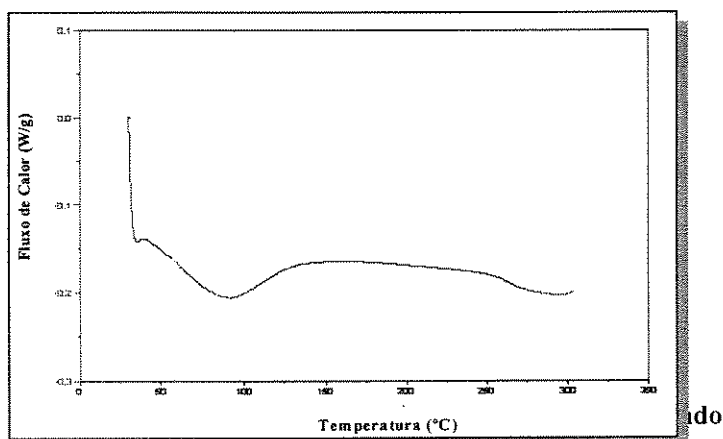


Figura 4.12. Resultado DSC do compósito prensado

Estes mesmos compósitos foram ensaiados por DSC na etapa subsequente (etapa C), onde o material era colocado num forno até atingir a temperatura de 240 °C durante 3 horas, segundo o gráfico da figura 4.13.



Em todos os compósitos, se observa que o pico exotérmico desaparece o que evidencia a ocorrência total da cura dos compósitos.

De forma geral todos os compósitos apresentam um deslocamento na direita do ponto de fusão, devido, a presença dos aditivos e a carga incorporadas à matriz.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 4.14 se observa que a estrutura do compósito não é homogênea, tem partes perfeitamente orientadas onde existe um empacotamento da estrutura e menor espaços vazios que corresponde a fibra de PANOX .

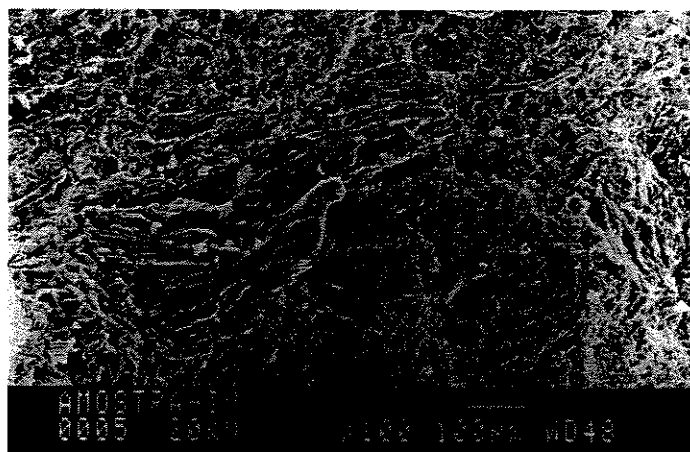


Figura 4.14. Micrografia do compósito reforçado com 8% de PANOX

No caso da figura 4,15, onde o compósito está reforçado somente com polpa de aramida, se observa maior uniformidade na distribuição dos materiais que formam a pastilha. Existem áreas vazias que podem ser consequência da fratura sofrida pelo material na hora de realizar o ensaio

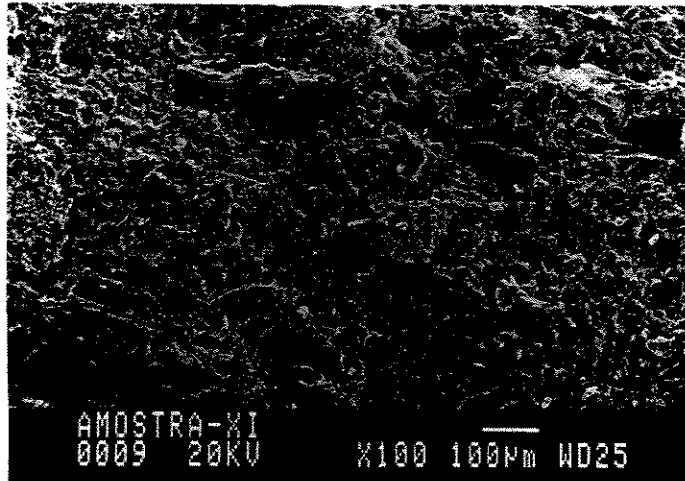


Figura 4.15. Micrografia do compósito reforçado com 10% de polpa de aramida

4.2.3 Teor de Umidade.

Os valores obtidos, uma vez concluído o ensaio foram baixos, menor de 1%

4.2.4 Dureza (Gogan).

Como se observa nas tabelas 4.1 os compósitos apresentaram valores variáveis de dureza Gogan, específicas para cada formulação em dependência das quantidades dos aditivos e carga mineral utilizada assim como dos percentuais de cada tipo de fibras presentes. Como pode ser observado no compósito III* a inclusão de alumina com 8% de PANOX e 2% de polpa de aramida, faz aumentar consideravelmente este parâmetro, com respeito as demais misturas que tem a mesma quantidade de fibra na formulação, sem provocar dificuldades na realização do ensaio Krauss. O mesmo ocorre no

compósito X, embora com 10% de polpa de aramida somente utilizada como reforço.

Tabela 4.1. Resultados dos Ensaios de Resistência ao Cisalhamento e Dureza dos Compósitos.

Formulação	Resistência ao Cisalhamento	Dureza
	Kg/cm ²	(Gogan)
I*	2400	34-37
II*	2400	70-70
III*	2700	79-81
IV*	2600	75-76
V	3000	24-26
VI	2600	22-24
VII	2700	30-31
VIII	3600	20-20
IX	3500	17-18
X	4500	28-29
XI	3900	24-25

4.2.5 Resistência ao Cisalhamento.

Todas as formulações apresentaram altos valores de resistência ao cisalhamento, como pode ser observado na tabela 4.1. As primeiras quatro formulações apresentaram valores de resistência ao cisalhamento entre 2400 e 2700 kg/cm² a medida que se aumenta o percentual de polpa de aramida estes valores aumentam. Nos compósitos feitos somente com polpa de aramida os valores deste parâmetro são maiores, e se encontram numa faixa de 3000 a 4500 kg/cm². Em todos os casos, como parte do ensaio, se mediu de forma qualitativa a aderência das pastilhas a plaqueta, a qual foi de 100%.

2.6 Densidade

A partir dos resultados da densidade, se tem: os primeiros quatro compósitos feitos com 10% de fibra de PANOX, apresentam altos valores, embora quando 2% do percentual de fibra é substituído por polpa de aramida, os valores diminuem consideravelmente, numa faixa de 35 a 41,1%.

De forma geral o aumento do conteúdo de polpa de aramida nas formulações diminui a densidade dos compósitos, embora o aumento do teor de fibra de PANOX, aumenta este parâmetro como se pode observar nas figuras 4.16.

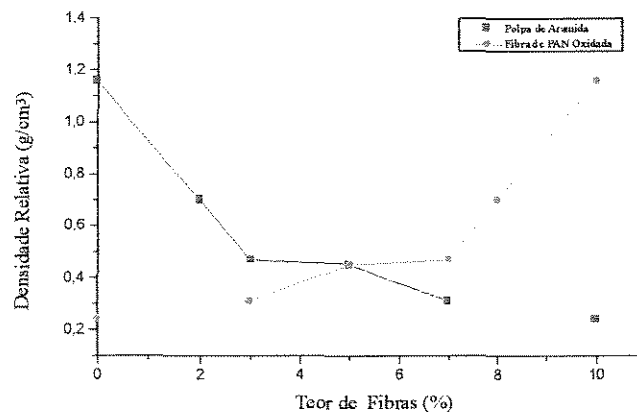


Figura 4.16. Comportamento da densidade com o teor de fibras.

4.2.7 Efeito da Densidade na Confeção das Pastilhas.

Fazendo-se o recalcúlo do peso das pastilhas como se mostra na tabela 3.9 do capítulo III, as formulações que contem 8% de PANOX como reforço, apresentam elevados valores de densidade. O tamanho

das pastilhas ultrapassou a altura padrão, visto que foi necessário diminuir a quantidade de material, a ser colocado no molde, no entanto, com aumento do percentual de polpa de aramida, ocorria o contrario, as formulações atingiam menor densidade, então a massa calculada de material necessário para encher a cavidade do molde sera, aproximadamente a metade da necessária para este fim, ou seja, no caso de compósitos com altos valores de densidade relativa a quantidade do material real a ser utilizado é menor que o calculado, embora a valores baixos de densidade este valor é quase o dobro do calculado.

Os compósitos que apresentavam densidade relativa na ordem de 0,45-0,47 g/cm³ a quantidade de material calculado pela fórmula 3.1 coincidia com o necessário para encher a cavidade do molde.

Isto pode ser explicado pelo volume livre do material em cada caso, quando se utilizou somente fibra de PANOX, pois esta se encontra bem empacotada e como pode ser observado na micrografia da figura 4.5, não se observa volume livre entre as fibras, e do ponto de vista macroscópico, o processo de mistura utilizado não garantiu a dispersão das fibras na matriz e por conseguinte uma boa distribuição dos aditivos dentro do compósito, embora quando se adiciona a polpa de aramida a 2%, se garante que os constituintes da mistura incluindo a própria fibra de PANOX, penetram dentro do volume livre da polpa de aramida e criam um retículo, alem de propor uma maior área de superfície ao compósito.

Quando somente se utiliza polpa de aramida na formulações, é necessário adicionar quase o dobro da quantidade calculada. Isto é devido a seu grande volume livre, assim como sua baixa densidade, e ao ser aplicada uma pressão sobre o compósito, ocorre um ré ordenamento da estrutura e os espaços vazios são ocupados pelas próprias fibras, fibrilas, aditivos e carga que constituem o compósito. Como neste caso foi utilizada a fibra em forma de polpa com um tamanho das fibras entre 4 -6 mm este processo de empacotamento e compactação sob pressão diminui consideravelmente o volume inicial ocupado pelo compósito antes de ser prensado.

4.3 CARACTERÍSTICAS DE FRICÇÃO E DESGASTE. ENSAIO KRAUSS.

Para a realização deste ensaio foi seguida a norma ABNT NBR 6143, Pastilhas de Freio a Disco Determinação do Atrito e Desgaste Através da Bancada de Ensaio Krauss, esta norma não estabelece limites de critérios, apenas define o método de ensaio.

Foram ensaiadas todas as formulações com objetivo de compara lãs entre si. A figura 4.17 mostra o comportamento típico do coeficiente de atrito de uma pastilha de freio, com a variação de temperatura num ciclo de frenagem.

No gráfico da figura 4.18 apresentamos o comportamento típico do coeficiente de atrito, nos primeiros três ciclos, chamados de assentamento o aquecimento é irregular com rápidas absorção de

temperatura nas camadas superficiais e altos valores do coeficiente de atrito.

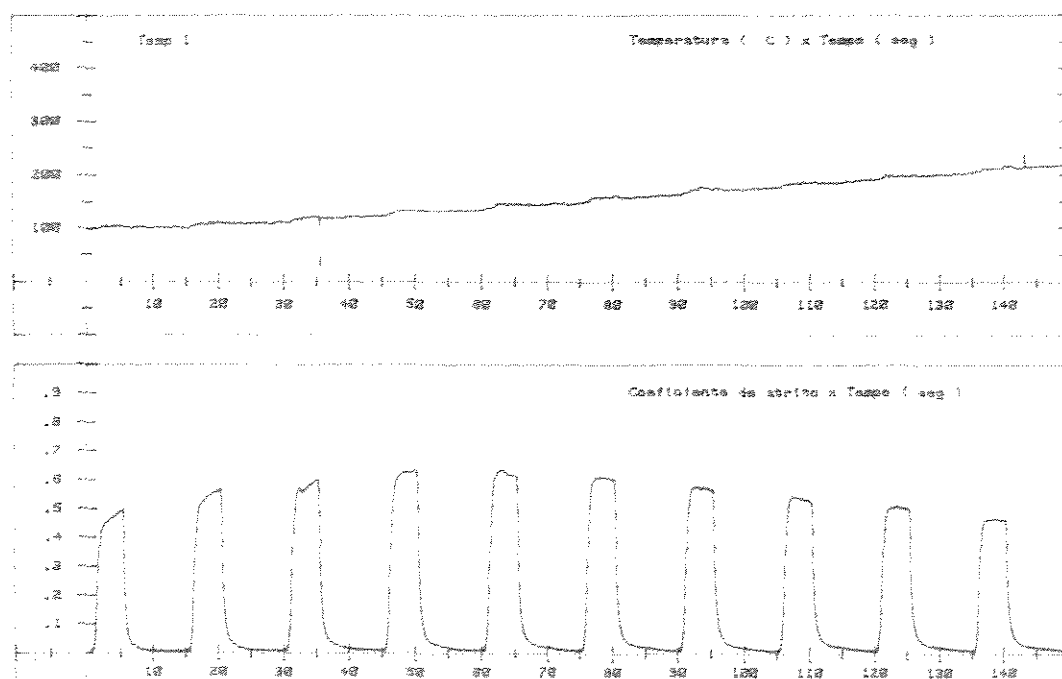


Figura 4.17: Representação de um Ciclo de Frenagem do Ensaio Krauss

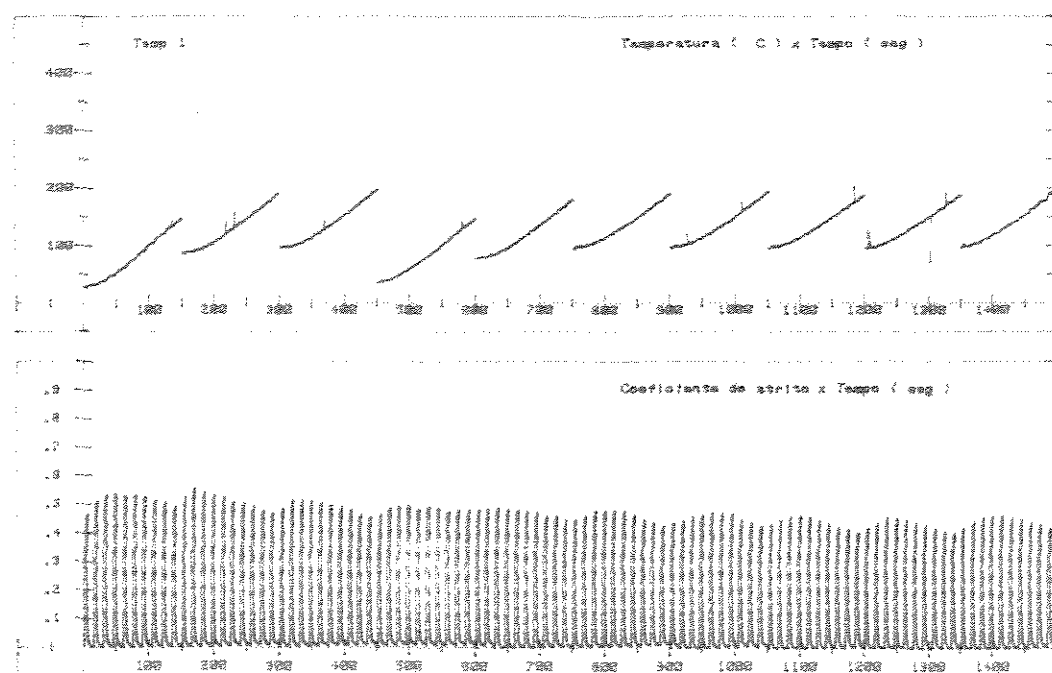


Figura 4.18: Ensaio Krauss da Pastilha XI

O coeficiente de atrito e a temperatura estão diretamente relacionados. Quanto mais regular é o coeficiente de atrito, mais estável é o comportamento da temperatura.

A medida que transcorre o número de ciclos o coeficiente de atrito diminui, em função da temperatura e atinge valores estáveis sem grandes variações nos últimos ciclos onde a temperatura também permanece sem grandes mudanças.

Os compósitos formulados com 15% de grafite, apresentam desempenho de fricção similares as das pastilhas comerciais, embora, o desgaste tenha sido superior ($>50\%$).

De forma geral as formulações apresentaram valores de coeficiente de atrito superiores aos das pastilhas comerciais, mais o desempenho foi bem estável, sem apresentar grandes variações entre os ciclos. A pastilha IV apresentou excelente desempenho de fricção com baixo desgaste nas peças.

4.3.1 Efeito dos Aditivos

A barita constituiu de 65 a 80% das formulações realizadas devido a isto, além de penetrar no volume livre dos compósitos, recobriu a superfície das fibras protegendo as. Com aumento da temperatura o bário passa ao estado líquido e ao resfriar reticula-se na sua própria rede formando um retículo cristalino superficial.

A barita em presença de ar, com aumento da temperatura provoca a formação do dióxido de bário o qual é precursor da formação de radicais livres; este, combinado com a resina fenólica se transforma em peróxidos aromáticos que aumentam a dureza e rigidez do material, por ataque de radicais livres a outros centros formando ramificações e reticulações.

O grafite tem uma estrutura planar (hibridação sp^2), as camadas se encontram nos centros positivos das fibras e por conseguinte dada a alta conjugação das fibras de aramida e as resinas fenólicas o grafite se direcciona nos finais de cadeia. No caso das fibras de PANOX só se direcciona na extremidade -CN- o que lhe confere menor rigidez a esta fibra e maior "proteção", não permitindo ataque de outros grupos.

Quando o grafite se encontra entre os espaços livres das fibras, não lhes confere rigidez a qualquer esforço que se lhe transmita a fibra, o grafite vizinho continua transmitindo devido ao movimento de suas camadas. Dada sua estrutura planar, os elétrons dos orbitais p permitem o movimento de uma camada sobre outra, no grafite as placas se deslocam devido às fracas forças intermoleculares entre as moléculas (forças de van der Waals). Esta propriedade é conhecida na indústria como *efeito lubrificante do grafite*.

Embora a alumina constitua um forte abrasivo, seus orbitais vazios se combinam com os orbitais p da aramida e com os N nas fibras de PANOX, os quais na presença da matriz fenólica oferecem uma maior rigidez e resistência ao compósito por o efeito da reticulação.

Na continuação mostramos a influencia da utilização dos aditivos com relação a densidade, o desgaste e ao coeficiente de atrito.

Tabela 4.2. Influência dos Aditivos nas Propriedades dos Compósitos.

FORMULA	PANOX	ARAMIDA	BARITA	GRAFITE	Al ₂ O ₃	DENSIDADE	COEF. DE ATRITO	DESGASTE
	%	%	%	%	%	g/cm ³		g
I*	8	2	80	-	-	0,70	0,37	1.02-0.79
II*	8	2	65	15	-	0,61	0,33	0.29-0.44
III*	8	2	65	-	15	0,67	0,47	0.98-1.5
IV*	8	2	65	7,5	7,5	0,68	0,41	0.11-0.16
Comercial	-	-	-	-	-	0,53	0,34	0.39-0.48

% por peso

Como se observa na tabela anterior se manteve constante o percentual de fibras nas formulações e foram alterados os percentuais dos aditivos.

Com a utilização da barita a densidade é alta em relação ao compósito comercial e os demais compósitos, assim como o coeficiente de atrito e o desgaste nas pastilhas.

Com a introdução do grafite diminui o valor do coeficiente de atrito, da densidade e do desgaste em peso, com relação a formulação I*, o que significa que um aumento em peso da pastilha lhe confere um bom desempenho de fricção; ao ser comparado com a pastilha comercial, se observa uma similaridade no comportamento de atrito com aumento do desgaste.

Com a introdução da alumina, aumenta o desempenho do coeficiente de atrito, aumenta a densidade e o desgaste o que não constitui uma boa proposta a seguir. Com relação a pastilha comercial, se observa que um

aumento em peso faz aumentar o atrito e o desgaste nas peças reduzindo a vida útil das mesmas.

Já na formulação IV* a substituição de parte da alumina por grafite, não introduziu mudanças significativas no valor da densidade, embora o coeficiente de atrito diminui em relação a formulação III*. O grafite não exerce grande influência na densidade, embora constitua um elemento importante na diminuição do coeficiente de atrito e no desgaste das pastilhas. Embora esta formulação apresente maior densidade que a pastilha comercial, os coeficientes de atrito são bem próximos, o desgaste é quase desprezável, pelo que a vida útil é maior.

Além da influência que exercem os aditivos nas propriedades dos compósitos é importante considerar o assentamento das pastilhas após do tercei ciclo de frenagem, onde devem atingir um percentual de assentado de 80% da superfície da pastilha, no caso das formulações II e IV estes valores apenas chegaram a 70%.

Pode-se observar na tabela 4.3 que quando aumenta o percentual de PANOX nas formulações a densidade aumenta como foi mostrado no gráfico 4.16 Quando a fibra de PANOX é de 3% no compósito, coeficiente de atrito atinge valores similares aos das pastilhas comerciais, com altos índices de desgastes nas peças, o que não constitui uma boa proposta, já que o tempo de vida útil do material é pouco com relação as demais formulações.

Embora, quando a fibra de PANOX é acrescentada em até 5% a densidade da pastilha aumenta, o coeficiente de atrito também o que significa uma maior eficiência na frenagem, com a diminuição do desgaste em relação as demais formulações; comparando-se a pastilha comercial, com a formulação VI, esta tem menor tempo de vida útil por apresentar maior desgaste.

Com aumento do conteúdo de fibras de PANOX a 7% o coeficiente de atrito aumenta em relação a utilização de 5%, embora, ocorra um aumento da densidade e do desgaste, o que significa um aumento de peso com redução da eficiência na frenagem e aumento do desgaste.

Dando continuação mostramos o desempenho do coeficiente de atrito com a mudança no teor de fibras utilizadas como reforço.

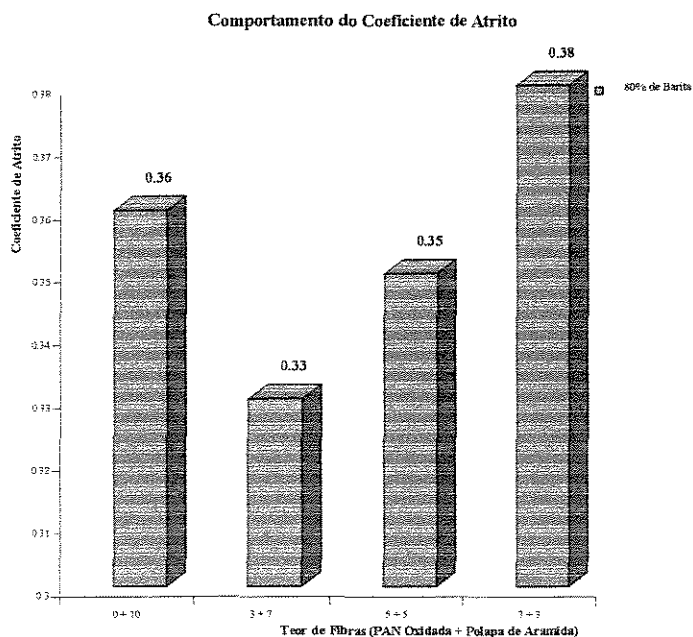


Figura 4.20. Influência do Teor de Fibra no Coeficiente de Atrito.

Da mesma forma que foi analisada a influência dos aditivos no compósitos com fibras de PANOX, a seguir mostramos o comportamento das principais propriedades quando é utilizada somente polpa de aramida como reforço, com objetivo de realizar um análise comparativo entre as duas fibras em separado.

Tabela 4.4. Influência dos aditivos nas propriedades dos compósitos reforçados com polpa de aramida

FORMULA	ARAMIDA	BARITA	GRAFITE	Al ₂ O ₃	DENSIDADE	COEF. DE ATRITO	DESGASTE
	%	%	%	%	g/cm ³		g
V	10	80	-	-	0.24	0.36	0.69-0.80
IX	10	65	15	-	0.26	0.26	0.54-0.61
X	10	65	-	15	0.23	0.33	0.79-1.11
XI	10	65	7.5	7.5	0.22	0.30	0.03-0.15
Comercial						0.34	0.39-0.48

% por peso

De forma geral não há alterações na densidade dos compósitos, e praticamente apresentam um comportamento estável com a introdução de diferentes percentuais de aditivos e carga mineral. Como pode se observa a introdução do grafite diminui consideravelmente valor do

coeficiente de atrito e a densidade aumenta muito pouco e diminuindo o desgaste em relação à formulação V, onde um 80% de barita faz aumentar o desempenho de fricção, com aumento do desgaste. Embora a introdução de 15% de alumina e a redução do percentual de barita, não representem mudanças no desempenho de fricção da formulação, o desgaste aumenta, isto se dá pelo caracter abrasivo deste aditivo. Uma vez substituído o percentual de alumina pelo de grafite, o desempenho continua o mesmo, mas o desgaste é o mínimo, quase desprezável em relação ao da pastilha comercial.

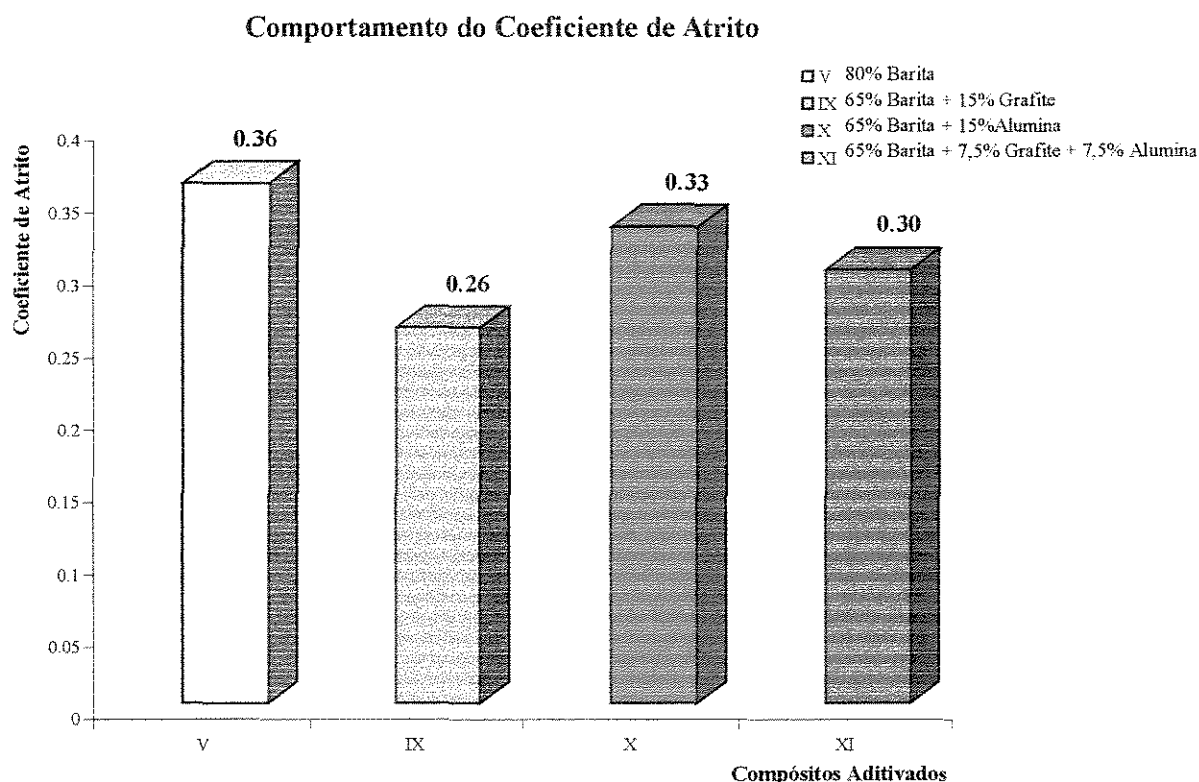


Figura 4.21: Comportamento do Coeficiente de Atrito em Compósitos Aditivados Reforçados com Polpa de Aramida

Considerações Finais Respeito aos Resultados

- O teor de umidade da PANOX é 10,13 % o qual foi confirmado com os resultados do ensaio de TGA, onde a perda em massa é de 11%.
 - A umidade da fibra de PANOX uma vez removida é facilmente reabsorvida ao recolocá-la em contato com ambiente.
 - A análise do espectro de infravermelho indicam presença de umidade, dentro deste limite ficando mascaradas as absorções de grupos OH.
 - Os espectros de FTIR-HATR indicam formação de duplas ligações na superfície das fibras de PANOX.
 - As micrografias da PANOX demostram uma estrutura bem orientada, com grande empacotamento paralelo ao eixo das fibras.
 - A micrografia transversal da PANOX mostram seções circulares bem empacotadas.
 - A polpa de aramida apresenta uma umidade de 5 % que corresponde a perda de massa inicial obtida no ensaio de TGA.
 - Pêlos resultados obtidos no ensaio de TGA foi verificado que após a exclusão dos voláteis da polpa de aramida, a perda de massa é 2 % menor até 556 °C onde ocorre a degradação por fusão da fibra.
 - A micrografia das fibras de aramida mostram um grande volume livre entre os feixes.
- A estrutura fibrilar formada na superfície das fibras de aramida são resultado da repulsão eletrostática, que vai separando as camadas mais externas dos feixes de fibras.

- A micrografia da polpa de aramida mostra a irregularidade na distribuição das fibras, com diferentes diâmetros nos feixes e volume livre entre estes.

- O espectro de FTIR-HATR obtido da polpa de aramida indica formação de duplas ligações e presença de ligações conjugadas correspondentes ao anel benzênico na superfície das fibras.

- No ensaio de DSC da resina fenólica foi observado um pico exotérmico correspondente à cura do material, na faixa – 180 °C, o qual justifica a metodologia de moldagem a quente utilizada na fabricação dos compósitos.

- Todos os compósitos apresentaram um pico exotérmico na faixa de 320 a 240°C o qual mostrou a necessidade do processo de pós cura.

CAPITULO V. CONCLUSÕES

A fibra de PANOX pode ser usada como um produto com grande interesse tecnológico e industrial.

A metodologia proposta neste trabalho mostrou-se adequada para a produção de compósitos com redução do tempo de cura.

Em sua maioria os compósitos reforçados com fibras de PANOX e polpa de aramida apresentaram bom desempenho de atrito.

Segundo os resultados de microscópica eletrônica de varredura, os compósitos reforçados com polpa de aramida apresentam uma distribuição mais uniforme que os reforçados com PANOX.

A incorporação de polpa de aramida nas formulações, conferem boa estabilidade aos pré impregnados.

O aumento do conteúdo de polpa de aramida nas formulações diminuiu a densidade dos compósitos.

A morfologia da polpa de aramida, assim como o grande volume livre que esta apresenta entre os feixes, lhe garantem boa distribuição na matriz.

Todos os compósitos apresentaram altos valores de resistência ao cisalhamento, devido à incorporação de cargas e dos aditivos.

De forma geral os compósitos aditivados com alumina apresentam maiores valores de dureza.

Os compósitos com 80% de barita na formulação, não constituem uma boa proposta de composição seguir, devido ao aumento no desgaste das peças e conseqüentemente menor tempo de vida útil.

Os compósitos formulados com 15 % de grafite, apresentam desempenho de fricção similares aos das guarnições comerciais.

A alumina e a barita fazem aumentar os valores do coeficiente de atrito e o desgaste no material.

Os compósitos aditivados com alumina e grafite apresentam bom desempenho de fricção, aumentando a vida útil do material.

Os compósitos aditivados e reforçados com polpa de aramida apresentam coeficientes de atrito dentro da faixa recomendada para este tipo de material.

Os compósitos reforçados com polpa de aramida apresentam valores baixos de densidade em relação aos de PANOX.

A formulação numero IV apresentou os melhores resultados com valores baixos de desgaste, desempenho de atrito semelhante ao do material comercial, e maior vida útil.

Como resultado do ensaio tipo Krauss, os compósitos apresentaram valores estável do coeficiente de atrito e, em consequência um comportamento uniforme da temperatura.

A necessidade e a eficiência da pós cura, realizada após o ciclo de cura, foram evidenciadas pelas análises de DSC, onde o compósito curado apresentou um pico exotérmico, ausente no material pós curado.

CAPITULO. VI SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se:

Estudar o limite de substituição dos aditivos utilizados por outros do mesmo tipo e menor custo.

Realizar um estudo mais profundo sobre a influência da morfologia das fibras de PANOX e aramida na sua distribuição dentro da matriz.

Deve ser feito um estudo profundo da pós cura dos compósitos, através de análises térmica.

Continuar com o estudo da avaliação das propriedades dos compósitos em serviço.

CAPITULO VII. – BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, (ASTM). D 3878 – b. *Standart Terminology of High-Modulus Reinforcing Fibers and Their Composites.*

AMICO,S. *Desenvolvimento de Compósitos com Fibra de PAN Oxidada Para Utilização em Freios Automotivos.* Tese (Mestrado) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.

AMICO, S., BITTECOURT, E., SILVA, J.L. *Aplicação da Metodologia de Moldagem na Fabricação de Compósitos de Fibras/Matriz Fenólica.* Anais 12 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 1434-1441. 1996.

ANDRE, K.; PILATO, L. A. *Material, Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Performance, Future Directions*,1985.

ASHBY, M. F. , JONES, D. R. *An Introduction to their Properties and Application. Engineering Materials I.* Chapter 25, v. 34, p 223, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR-5544. *Determinação da Densidade Relativa para Guarnições de Embreagem e do Freio.*

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR-5520. *Determinação de Dureza Gogan de Materiais de Fricção para Guarnições de Embreagem do Freios.*

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR-5537. *Determinação da Resistência ao Cisalhamento de Materiais de Fricção.*

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro NBR-6143. *Pastilhas de Freio a Disco. Determinação do Atrito e Desgaste Através da Bancada de Ensaio Krauss.*

BHAGWAN, D. A.; BROUTMAN, L. J. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. 2 ed., 1990.

BISCHOF, K. *Introducción a la Química y Tecnología de los Plásticos*. 1970.

BLANCO, C.; BERMEJO, J.; MARSH, H. *Chemical and Physical Properties of Carbon as Related to Brake Performance*. Journal Elsevier Science S. A. Section 57 (Ceramic). Spain 1997.

CAHN, R. W. *Carbon/Graphite Fibers*. Encyclopedia of Materials Science and Engineering Supplementary v 2, p 751. 1986.

CROSA, G.; ENDERLE, N.; LEAL, H. *Study on the Effect of Abrasives in Friction Materials Composites*. Conference: Composites Materials Strasbourg, France, 27-29 May 1991.

- DEL ARCO, A. P. *Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila*. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- DEREK H. N. *Introduction to Composites Materials*. Cambridge University Press, 1988.
- DHARANI, L. R.; GOPAL, P.; BLUM, F. D. *Load, Speed and Temperature Sensitive of a Carbon-Fiber-Reinforced Phenolic Friction Material*. 10th International Conference on Wear of Materials. V. 2, p. 181-183, Boston, Massachusetts, USA, 9-13 April 1995.
- DIMITRIENKO, Y. *Modeling of the Mechanical Properties of Composites Material at High Temperature. Matrix and Fibers*. Journal Application of Composites Materials. V.4, n 4, p.219-237, 1997.
- DOBB, M. G., JOHNSON, D. J., SAVILLE, B. P. *Structural Aspects of High Modulus aromatic Polyamide Fibers*. London A 294, p. 483, 1980.
- DOS, S. K.; BASSARD, C. P.; MARIKAR, F. *High Performance Composites*. The 1990's. Symposium Sponsored by TMS-New Jersey, June 6-8, 1990.
- DUNHAM, M.G.; EDIE, D.D. *Model of Stabilization for PAN – based Carbon Fiber Precursor*. Journal Carbon, V. 30, n. 3, p. 435-450, 1992.

ESPERIDIÃO, F. G. *Processamento, Caracterização Mecânica e Análise Térmica de Compósitos Carbono-Carbono Tridirecionais.*, Tese (Mestrado) Divisão de Pós - Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José de Campos, SP, Brasil, 1994.

7th EUROPEAN CONFERENCE OF COMPOSITES MATERIALS. *Investigations on the Mechanical Behavior of Fiber Reinforced Materials.* v. 1, p. 511-516. Cambridge UK.1996.

FERREIRA, S. R.; ESPERIDIÃO G. *Métodos de Caracterização de Materiais Poliméricos por Microscopia.* Apostila, Centro Técnico Aeroespacial, 1997.

FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON FIBER REINFORCED COMPOSITES. *Particulate Reinforced Matrices for Continuous Fiber Composites.* N 22, p. 10, London, 24-26 Mar 1992.

FRASSINE, R.; RINK, M.; PAVAN, A. *Viscoelastic Effects on the Interlaminar Fracture Behavior of Thermoplastic Matrix Composites.* Composites Science and Technology v. 56, p. 1253- 1260, 1996.

GERSTLE, F. P. *Composites.* In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2 ed.,v. 11, p. 410, 1986.

GUILHAM, J. K. *Curing*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,. V. 4, 2th edition, 1986.

GRUNDY, P. J.; JONES, G. *A Electron Microscopy in the Study of Materials.* 1976.

- GUPTA, M.; WANG, K. L. *Fiber Orientation and Mechanical Properties of Short-Fiber-Reinforced Injection-Molded Composites*. Journal Plastics Manufacture and Processing. V 14, n 5, p. 367-382, 1993.
- HALPIN, J. C. *Primer on Composites Materials Analysis*. 2 ed. Lancaster. 1992.
- HANCOX, N. L. *High Performances Composites with Resin Matrices*. In: Hanbook of Composites. V. 4, p.4, 1983.
- HAWKS, V.; SAUNDERS, D.; STRONG, A. B. *Determination of Physical Properties Injection-Molded Composites Using tha Design of Experimental Method*. Journal plastic Fabrication and Uses. V 23, n 4, p. 46-52, 1992.
- HSU, P.; LI, Y. H.; SONG, H. C. *The Effect of Interface on the Dynamic Properties of Fiber, Composites Materials*. Beijing University of Aeronautics and Astronautics. 1989.
- HULL, D. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, 1992.
- JOHNSON, D. J. *Recent Advances in Studies of Carbon Fiber Structure*. London A 294, p. 443, 1980.
- KATS, W., WILLIAMS, P. *Applied Materials Characterization*. Material Research Society Symposia Proceedings. V.48, 1985.

KELLY, A. *Applications of Composites*. Encyclopedia of Composite Materials. British Library. p8, 1995.

KEN A. *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, second edition, 1993

KENIG, S.; TRATTNER, B. ALDERMAN, H. *Fiber Orientation and Mechanical Properties of Engineering Polymer Composites*. Journal Plastic Fabrication and Uses. V 3, n 1. p. 51-60, 1994.

KIRKENDALE, G. A. *Analytical Methods for Material Investigation*. Sciences Publishers, p. 1-19, 1971.

KORINEK, Z. *Impact Resistance of Unidirectional Carbon-Carbon Composites*. Journal CA Section: 57 Ceramics, n. 7, p. 57-62, 1997.

KO, TSE-HAO. *The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers with cobaltos choride*. Journal of materials Science, v. 27, p. 2429-2436, 1992.

LAS RESINAS. Disponível na Internet. <http://www.AI/MODELERI.HTIV>.

LAWRENCE, E. N. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. v. 1, Marcel Dekker, INC, New York 1974.

- LEE, J. C.; LEE, B. H.; KIM, B. G. *The Effect of Carbonization Temperature of PAN Fiber on the Properties of Activated Carbon Fiber Composites*. Journal Carbon, n 35 p.10-11, 1997.
- LESSER, A. J. *Effect of Resin Crosslink Density on the Impact Damage Resistance of Laminated Composites*. Journal Plume's Composites. V 18, n. 1, p. 16-27. USA, 1997.
- LOURENÇO, V. L. *Introdução à Análise Térmica*. Apostila, Centro Técnico Aeroespacial. 1990.
- LUDER, W. F.; SHEPARD, R. A; ZUFFANTI, S. *Química General*. Alhambra S.A. 1966.
- MAI, Y. W. *Mechanical Characterization of Fiber-Matrix Interfaces in Advanced Composites*. Advanced Material V.16B, 1994.
- MAJUMDAR, B. S.; NEWAZ, G. M. *Constitutive Behavior of High-Temperature Composites* . V 40 1992.
- MANOCHA, L. M.; BHATT, H.; MANOCHA, S. M. *Development of Carbon/Carbon Composites by co- carbonization of Phenolic Resin and Oxidized PAN fibers*. Journal Carbon v. 34, n. 7, p. 841-849. 1996.
- MALLICK, P. K. *Fiber Reinforced Composites Material, Manufacturing and Design*. 1988.

- MATTHEWS, F. L.; AND RAWLINGS, R. D. *Composites Material: Engineering and Science*. Chapman & Hall, 1996.
- MATHUR, R. B.; BAHL, O P.; MIHAL, J. *A New Approach to Thermal Stabilization of PAN Fibers*. Journal Carbon, v. 30, n. 4, p. 657-663, 1992.
- MATSUI, J. *Surface Properties of Carbon Fibers*. Critical Reviews in Surface Chemistry. V. 1, n. 2 p. 71-130. 1990.
- MINGOR, T. DE G. *Moldeo*. In: Pequeño Larousse de Ciencia y Técnica. 1968.
- MOON, C, K.; MCDONOUGH, W. *Multiple Fiber Technique for the Single Fragmentation Test*. Journal Application Polymers Science, v. 67, n. 10, p. 1701-1709, 1998.
- NASCIMENTO, J. S. *Definição das Condições Ideais para Ensaio de Freios Ferroviarios*. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- PRATES, C. F. *Estrutura dos Materiais*, 2ed. Serie manuais UNICAMP. 1991.
- PRESTON, J. *Aramid Fibers*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., v. 2, p. 97, 1986.
- PRESTON, J. *Polyamides Aromatic*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., v. 11, p. 3811986.

- PREVORSEK, D. C. *Dimensional Stability Fibers*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed, v. 5, p. 79, 1986.
- PRIMER, R. B. *Thermosets, in Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Chaper 5, Academic Press, p. 453-569, 1981.
- RASHKOVAN, I. A; KORABEL'NIKOV, Y. G. *The Effect of Fiber Surface Treatment on its Strength and Adhesion to the Matrix*. Composites Science and Technology. V 57.p. 1017-1022, 1997.
- RONALD, F.G. *Principles of Composites Materials Mechanics*. Mc Graw-Hilla Series in Mechanical Enginnering. 1994.
- RUSSELL, J. *Carbon/ Graphite Fibers*. Encyclopedia of Materials Science and Engineering .v.4, p. 49-53 1986.
- SAUNDER, J. H. *Polyamides Fibers*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2 ed., v. 11, p. 410, 1986.
- SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM *Natural Polymers and Composites* 1998. Anais da ISNaPol 98.
- SIH, G.C.; SMITH, G. F.; MARSHALL, I. H.; WU J. J. *Composites Material Response: Constitutive Relations and Damage Mechanisms*, 1988.
- SPENCER, A. J. M. *Deformations of Fiber-Reinforced Materials*, 1972.

- SIN, G. C.; SKUDRA, A. M., *Failure Mechanics of Composites*. Handbook of Composites. V. 3 1983.
- TSAI, JIN-SHY; LIN, CHUNG-HUA. Effect of comonomer composition on the properties of composition among chains on the properties of polyacrylonitrile precursor for carbon fibre. Journal of Materials Science, v. 26, p. 3996-4000, 1991.
- TWARON. *Lonas de Freio e Discos de Embreagem*, Apostila da Embrafiltro S. A. 1996.
- VINSON, J. R., SIERAKOWSKI, R. L. *The Behavior of Structure Composed of Composites Materials*. 3 ed. P. 3, 1989.
- WANG, C. J.; *The Effect of Resin Thermal Degradation on Thermostructural Response of Carbon- Phenolic Composites*. Journal of reinforced Plastics and Composites. V. 15, October 1996.
- WANG, P. H.; YUE, Z. R.; LIU, J. *Conversion of Polyacrylonitrile Fibers to Activated Carbon Fibers*. Journal Application. Polymers Science. v. 60 p. 923-939, 1996.
- WILLIAM, B. S.; EDWARD, H. °; WEESE, J. A. *Mechanical of Materials*. Wiley International Edition, Tokyo, Japan, 1967.

YAMASITA, S. ; HATTA, H.; TAKEI, T. *Interlaminar Reinforcement of Laminated Composites by Addition of Oriented Whiskers in the Matrix.*

Journal of Composites Materials. v. 26, n.9, p. 1254-1268, sept 1992.